



**Catarina Pereira Nobre**

Licenciada em Bioquímica

**Produção sustentável de peletes  
através da incorporação de resíduos  
industriais, florestais, agroindustriais e  
urbanos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Energia e Bioenergia

Orientadora: Professora Doutora Margarida Gonçalves



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro de 2014**



## **Copyright**

**“Produção sustentável de peletes através da incorporação de resíduos florestais,  
industriais, agroindustriais e urbanos”**

Copyright ©, Catarina Pereira Nobre, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade  
Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



**Partes deste trabalho foram submetidas para publicação:**

Nobre, C., Gonçalves, M., Fernandes, U., Costa, M., Santos, E., Duarte, I, Marques, D.,  
Mendes, B., “Residual Forestry Biomass in Algarve: potential use as solid biofuels”, Green  
Processing and Synthesis,



## Agradecimentos

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração de diversas pessoas, a quem passo a expressar o meu sincero agradecimento:

À minha orientadora, Professora Doutora Margarida Gonçalves por me ter disponibilizado e orientado neste tema que tanto me fascinou. Obrigada por toda a ajuda prestada, mas acima de tudo por ser um exemplo de conhecimento, profissionalismo e dedicação à área da investigação.

À Professora Doutora Benilde Mendes, pela presença e apoio constantes e pelo interesse que demonstra com todos os seus alunos.

À Professora Doutora Ana Luísa Fernando pela disponibilidade e ajuda prestada neste trabalho.

A todas as pessoas da Universidade do Minho envolvidas neste trabalho, Professora Doutora Cândida Vilarinho, Professora Doutor José Carlos Teixeira, Doutor Jorge Araújo, Pedro Ferreira e restantes colaboradores do CVR, muito obrigada por toda a disponibilidade, ajuda e atenção que me foram dadas durante a execução deste trabalho.

Ao Sr. Rui Carreira e à Cristina Pereira da Casal & Carreira Biomassas, Lda., cuja colaboração foi essencial na realização desta dissertação, muito obrigada pela vossa ajuda e flexibilidade na execução deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, Ana Oliveira, Débora Melo, João Jesus, Luís Durão, Sara Boléo e Telma Silva, por toda a ajuda e pela boa disposição, incentivo e companheirismo que são constantes no laboratório 367.

A todos os colaboradores do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa.

Aos meus colegas do MEBE, em particular à Catarina Sousa, à Sofia Rocio e à Vera Mota por muitas horas de aulas e trabalhos passadas com muito ânimo e cumplicidade.

Às minhas meninas, Catarina Patrício, Dalila Arrais, Estela Neves e Joana Costa, pelo interesse, apoio e carinho mas acima de tudo pela vossa amizade.

À minha família pelo apoio incondicional ao longo de todo o meu percurso académico.

Ao meu Tiago, por tudo.





## Resumo

A biomassa residual representa uma fonte energética extremamente abundante e acessível. Para que a sua valorização energética seja eficiente é necessário utilizar biocombustíveis de qualidade e portanto, avaliar as suas características físicas e químicas é essencial.

O presente trabalho envolveu diversas etapas: caracterização de resíduos de biomassa, caracterização de peletes e ensaios de combustão, avaliação do efeito do processo de torrefacção em peletes e extracção de produtos de valor acrescentado a partir de biomassa florestal residual.

Foi realizada a caracterização físico-química de vários resíduos de biomassa de diferentes origens. Este processo incluiu a análise aproximada, análise elementar, análise termogravimétrica, determinação da composição mineral das cinzas e determinação do poder calorífico superior. Os tipos de resíduo de biomassa utilizados incluíram resíduos industriais, florestais, agroindustriais, hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos. De acordo com as análises realizadas, existe uma grande variabilidade de características físico-químicas entre as amostras estudadas, existindo intervalos significativos para todos os parâmetros de análise aproximada e elementar estudados. No entanto, todos os resíduos estudados apresentaram potencialidade nas suas propriedades combustíveis.

Realizou-se também a incorporação de alguns dos resíduos caracterizados em peletes. Os peletes produzidos apresentaram propriedades combustíveis típicas, exceptuando no teor de cinzas e apresentaram propriedades mecânicas promissoras, embora ligeiramente abaixo dos valores normativos. Os ensaios de combustão realizados com 3 formulações de peletes revelaram boas características de ignição, mas emissões significativas de CO.

Os peletes foram ainda testados relativamente à sua composição aproximada, após serem submetidos ao processo de torrefacção. Constatou-se que efectivamente ocorre uma melhoria na sua composição aproximada, mas as suas propriedades mecânicas são afectadas negativamente por este processo térmico.

Finalmente estudou-se também uma via de valorização alternativa para os resíduos de biomassa florestal. Estes resíduos contêm quantidades substanciais de óleos essenciais de elevado valor. Estes óleos foram ser extraídos por destilação de arrastamento a vapor. Os rendimentos de extracção foram avaliados e a composição terpénica dos óleos foi determinada por GC-MS. O produto secundário da destilação, o hidrolato, foi também avaliado relativamente à sua composição.

**Palavras-chave:** Resíduos de biomassa, caracterização, peletes, emissões, torrefacção, óleos essenciais, hidrolato.



## Abstract

Residual biomass is an extremely abundant and affordable energy source. For an efficient production of energy it is necessary to use biofuels with adequate quality and therefore assessing the physical and chemical characteristics of biomass is essential.

This study aimed to give a contribution to the improvement of sustainability in the pellet production industry and involved several tasks: characterization of biomass residues, characterization of pellets and combustion tests, evaluation of the effect of torrefaction on the final quality of biomass pellets and extraction of value added products from forestry residues used for pellet production.

The physicochemical characterization of various biomass residues from different sources was performed. This process included proximate analysis, elemental analysis, thermogravimetric analysis, evaluation of the mineral composition of ashes and determination of the gross calorific value of biomasses and biofuels. The types of biomass residues used in this work included industrial waste, forestry waste, agricultural waste, and wastes from the cuts and prunnings of orchards and urban spaces. According to the analysis, there is a great variability in the physicochemical properties and calorific value of the different biomasses and those significant differences will affect the characteristics of the biofuels produced from these raw materials. However, all residues studied showed some potential of energetic valorization.

The pellets produced with the incorporation of biomass wastes showed typical biofuel properties, except for an occasional high ash content and showed promising mechanical properties, although slightly below the normative values. The combustion tests carried out with three formulations of pellets showed good ignition characteristics, but significant CO emissions thus requiring some optimization of the boiler conditions.

The pellets were further tested for their proximate composition after being subject to torrefaction and it was found that this operation improves their proximate composition and calorific value, but may have a negative impact in their mechanical properties. Modulating the torrefaction temperature and reaction time may allow the definition of optimum conversion conditions for each type of pellet.

Lastly, an alternative way to add value to forestry residues was studied. These residues contain substantial amounts of essential oils with a high commercial value that can be extracted by steam distillation. The yields of extraction were evaluated and the terpene composition of the oils was determined by GC-MS. The aqueous phase of the distillate, also called the hydrolat was also evaluated for its composition. These are secondary products that may contribute to the economic viability of a project of pellet production focused in the use of forestry wastes.

**Keywords:** Biomass residues, characterization, pellets, emissions, torrefaction, essential oils, hydrolat.



# Índice

Copyright .....	iii
Partes deste trabalho foram submetidas para publicação .....	v
Agradecimentos.....	vii
Resumo .....	ix
Abstract .....	xi
Índice .....	xiii
Índice de figuras .....	xv
Índice de tabelas .....	xvii
Lista de abreviaturas .....	xix
Siglas e símbolos.....	xix
Unidades.....	xx
Capítulo 1 - Introdução geral.....	1
1.1 Panorama energético nacional.....	1
1.2 Biomassa .....	3
1.2.1 Disponibilidade de biomassa em Portugal.....	4
1.2.2 Conversão energética da biomassa .....	8
1.3 Referências.....	10
Capítulo 2 - Caracterização físico-química de resíduos de biomassa para avaliação do seu potencial como biocombustíveis sólidos .....	12
2.1 Introdução.....	12
2.1.1 Características da biomassa.....	12
2.1.2 Princípios de combustão da biomassa .....	18
2.1.3 Processos de densificação da biomassa.....	23
2.1.4 Tecnologia e processo de peletização.....	25
2.1.5 Produção de peletes a nível nacional, europeu e mundial.....	28
2.1.6 Características técnicas dos peletes .....	30
2.1.7 Diversificação da matéria-prima utilizada na formulação de peletes .....	32
2.2 Objectivos do trabalho.....	36
2.3 Metodologia .....	37
2.3.1 Caracterização das amostras de biomassa.....	37
2.3.2 Caracterização dos peletes .....	44
2.3.3 Ensaio de combustão.....	46
2.4 Análise de resultados .....	48
2.4.1 Caracterização dos resíduos de biomassa.....	48
2.4.2 Caracterização dos peletes .....	82
2.4.3 Ensaio de combustão e emissões dos peletes .....	89

2.4 Conclusões .....	92
2.4.1 Caracterização dos resíduos de biomassa .....	93
2.4.2 Caracterização dos peletes e ensaios de combustão .....	94
2.5 Referências .....	95
Capítulo 3 - Torrefacção de peletes: efeito na composição aproximada .....	100
3.1 Introdução .....	100
3.1.1 Torrefacção: Pré-tratamento da biomassa para fins energéticos .....	100
3.1.2 Tecnologia e fases do processo de torrefacção .....	102
3.2 Objectivos do trabalho .....	104
3.3 Metodologia .....	104
3.3.1 Produção de peletes .....	104
3.3.2 Ensaios de torrefacção de peletes .....	104
3.3.3 Análise aproximada .....	105
3.3.4 Determinação das propriedades mecânicas dos peletes .....	105
3.4 Análise de resultados .....	105
3.5 Conclusões .....	114
3.6 Referências .....	115
Capítulo 4 - Extracção de produtos de valor acrescentado a partir de resíduos de biomassa florestal .....	117
4.1 Introdução .....	117
4.1.1 Valorização de subprodutos na produção de <i>peletes</i> .....	117
4.1.2 Extracção e caracterização de óleos essenciais .....	117
4.1.3 Composição química dos óleos essenciais .....	121
4.1.4 Propriedades biológicas dos óleos essenciais .....	122
4.1.5 Valor comercial e mercado dos óleos essenciais .....	123
4.1.6 Hidrolatos .....	124
4.2 Objectivos do trabalho .....	126
4.3 Metodologia .....	126
4.3.1 Destilação a vapor .....	126
4.3.2 Análise dos óleos essenciais por GC-MS .....	127
4.3.3 Determinação de compostos terpénicos nos hidrolatos através de SPME .....	127
4.4 Análise de resultados .....	128
4.4.1 Extracção de óleos essenciais por destilação a vapor .....	128
4.4.2 Análise dos óleos essenciais por GC-MS .....	133
4.4.3 Compostos terpénicos presentes nos hidrolatos .....	136
4.5 Conclusões .....	137
4.6 Referências .....	138

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> - Dependência energética em Portugal de 2000 a 2011. ....	2
<b>Figura 1.2</b> - Consumo de energia primária em Portugal, 2011 .....	2
<b>Figura 1.3</b> - Distribuição das áreas totais por espécie/grupo de espécies. ....	5
<b>Figura 1.4</b> – Processos de conversão de biomassa. ....	9
<b>Figura 2.1</b> - Tipos de biomassa densificada.....	24
<b>Figura 2.2</b> - Esquema do processo de fabrico de peletes.....	26
<b>Figura 2.3</b> - Equipamento utilizado nas operações de peletização .....	45
<b>Figura 2.4</b> - Configuração da instalação experimental utilizada nos ensaios de combustão. ....	46
<b>Figura 2.5</b> - Caldeira a peletes utilizada nos ensaios de combustão e respectivo sistema de alimentação. ....	47
<b>Figura 2.6</b> – Composição aproximada média de cada grupo de resíduos.. ....	54
<b>Figura 2.7</b> - Composição elementar média de cada grupo de rsesíduos... ..	57
<b>Figura 2.8</b> - Diagrama de Van Krevelen para as 32 amostras de biomassa em estudo e 3 combustíveis fósseis. ....	58
<b>Figura 2.9</b> – Perfil termogravimétrico da amostra A3.....	60
<b>Figura 2.10</b> – Perfil termogravimétrico da amostra A8.....	61
<b>Figura 2.11</b> – Perfil termogravimétrico da amostra A11.....	62
<b>Figura 2.12</b> – Perfil termogravimétrico da amostra A17.....	63
<b>Figura 2.13</b> – Perfil termogravimétrico da amostra A29.....	64
<b>Figura 2.14</b> – Concentrações médias de cada elemento para cada grupo de resíduos. ....	66
<b>Figura 2.15</b> – Razão Ca/K para as biomassas residuais estudadas neste trabalho. ....	68
<b>Figura 2.16</b> – Concentrações médias de cada elemento para cada grupo de resíduos.. ....	72
<b>Figura 2.17</b> – Valores médios de PCS (MJ/kg) para cada grupo de resíduos.....	76
<b>Figura 2.18</b> – Gráfico da comparação entre o PCS medido experimentalmente e o PCS determinado a partir da equação 2.10. ....	79
<b>Figura 2. 19</b> - Peletes utilizados neste trabalho: .....	83
<b>Figura 2.20</b> - Concentrações de gases e partículas totais em suspensão presentes nos efluentes de combustão. ....	92
<b>Figura 3.1</b> - Peletes 100% Mix CMC 1.....	106
<b>Figura 3.2</b> - Gráfico dos valores médios dos parâmetros da análise aproximada para as diferentes condições de torrefacção. ....	112
<b>Figura 4.1</b> – Rendimentos de extracção globais para <i>E. globulus</i> , <i>C. ladanifer</i> , <i>Lavandula sp.</i> , <i>P.pinaster</i> ... ..	130

<b>Figura 4.2-</b> Rendimentos de extracção para as destilações a vapor com recolha sequencial do destilado (Experiência 2). .....	131
<b>Figura 4.3</b> - Rendimento de extracção acumulado para as destilações a vapor com recolha sequencial de destilado (Experiência 2). .....	132
<b>Figura 4.4</b> - Rendimento de extracção de óleo essencial de <i>C. ladanifer</i> obtido através de recolha sequencial do destilado na experiência 2 ( <i>Cistus ladanifer</i> 1 e 2) e na experiência 3 ( <i>Cistus ladanifer</i> 3 e 4) com diferentes razões água recolhida/massa de amostra. ....	133
<b>Figura 4.5</b> - Rendimento de extracção de óleo essencial de <i>E. globulus</i> obtido através de recolha sequencial do destilado na experiência 2 ( <i>Eucalyptus globulus</i> 1 e 2) e na experiência 3 ( <i>Eucalyptus globulus</i> 3) com diferentes razões água recolhida/massa de amostra. ....	133
<b>Figura 4.6</b> – Perfil cromatográfico do óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i> , indicando as estruturas dos componentes maioritários. ....	134
<b>Figura 4.7</b> – Perfil cromatográfico do óleo essencial <i>Cistus ladanifer</i> , indicando as estruturas dos componentes maioritários. ....	134
<b>Figura 4.8</b> – Perfil cromatográfico do óleo essencial de <i>Lavandula sp.</i> indicando as estruturas dos componentes maioritários. ....	135
<b>Figura 4.9</b> - Perfil cromatográfico do hidrolato do óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	136
<b>Figura 4.10</b> - Perfil cromatográfico do hidrolato do óleo essencial de <i>Cistus ladanifer</i> . ....	137



## Índice de tabelas

<b>Tabela 1.1</b> -- Quantidades indicativas de biomassa florestal de acordo com a proveniência: produção de biomassa florestal e disponibilidade potencial de biomassa florestal.....	6
<b>Tabela 1.2</b> - Produção média anual das biomassas provenientes das principais culturas agrícolas em Portugal .....	7
<b>Tabela 2.1</b> - Normas para a determinação das propriedades físicas e químicas de biocombustíveis sólidos, CEN/TS 335.....	13
<b>Tabela 2.2</b> – Análise aproximada de alguns tipos de biomassa .....	15
<b>Tabela 2.3</b> – Análise elementar de alguns tipos de biomassa .....	17
<b>Tabela 2.4</b> - Principais emissões de poluentes na combustão de biomassa .....	20
<b>Tabela 2.5</b> – Óxidos majoritários presentes nas cinzas. ....	22
<b>Tabela 2.6</b> - Principais características da biomassa densificada em peletes e briquetes .....	25
<b>Tabela 2.7</b> - Especificações normativas para peletes, de acordo com a norma BS EN 14961-1:2010.....	31
<b>Tabela 2.8</b> - Codificação das amostras de biomassa em estudo.....	37
<b>Tabela 2.9</b> - Condições instrumentais utilizadas na espectroscopia de absorção atômica de chama.....	42
<b>Tabela 2.10</b> - Limites de detecção de As, Hg, Si em ICP-AES. ....	43
<b>Tabela 2.11</b> - Equações utilizadas para a determinação do poder calorífico superior da biomassa. ....	44
<b>Tabela 2.12</b> - Formulações de peletes de biomassa de diferentes resíduos. ....	44
<b>Tabela 2.13</b> - Parâmetros, métodos, normas e equipamento utilizados na caracterização dos efluentes gasosos obtidos na combustão dos peletes. ....	48
<b>Tabela 2.14</b> - Amostras de biomassa conforme recebidas. ....	48
<b>Tabela 2.15</b> - Valores médios e desvios-padrão obtidos para os parâmetros de análise aproximada.....	52
<b>Tabela 2. 16</b> - Valores médios e desvios-padrão obtidos para os parâmetros de análise elementar.....	55
<b>Tabela 2.17</b> – Concentrações médias e desvios-padrão obtidos para cada elemento em cada amostra.....	65
<b>Tabela 2.18</b> – Concentrações médias obtidas para cada metal pesado em cada amostra. ....	71
<b>Tabela 2.19</b> – Valores de PCS medidos experimentalmente.....	75
<b>Tabela 2.20</b> – Equações utilizadas para o cálculo do PCS.....	77
<b>Tabela 2.21</b> – Valores de PCS obtidos a partir das equações 2.9-2.16 e da sua medição experimental.....	78

<b>Tabela 2.22</b> – Coeficientes de correlação de Pearson, para as equações de cálculo do PCS e PCS <sub>medido</sub> .....	79
<b>Tabela 2.23</b> – Coeficientes de correlação de Pearson, para as médias do PCS avaliadas pelas diferentes equações em relação ao PCS medido para os diferentes grupos de resíduos.....	81
<b>Tabela 2.24</b> – Valores médios e desvios padrão obtidos para a composição aproximada dos peletes de biomassa residual.....	84
<b>Tabela 2.25</b> - Composição elementar dos peletes produzidos e dos peletes de referência (100% pinho). .....	86
<b>Tabela 2.26</b> - Parâmetros de qualidade dos peletes, de acordo com a CEN/TS 335.....	88
<b>Tabela 2. 27</b> - Caracterização do efluente para os ensaios de combustão dos peletes (peletes 100% pinho utilizados como referência). .....	90
<b>Tabela 2.28</b> - Resultados obtidos para os ensaios de combustão dos peletes e respectivos limites legais para as concentrações e caudais mássicos dos poluentes. ....	91
<b>Tabela 3.1</b> - Análise aproximada de diferentes biomassas após torrefacção, variando a temperatura (°C) e o tempo de residência (min).....	103
<b>Tabela 3.2</b> .- Tipo de resíduo formulação dos peletes utilizados nos ensaios de torrefacção. ....	105
<b>Tabela 3.3</b> – Composição aproximada para cada formulação de pelete sem torrefacção e para as seis condições de torrefacção analisadas.....	107
<b>Tabela 3.4</b> - Composição aproximada e do poder calorífico superior médios para cada formulação de pelete após torrefacção em diferentes condições.....	109
<b>Tabela 3.5</b> - Valores médios e respectivos desvios-padrão dos parâmetros da análise aproximada para cada condição de torrefacção testada. ....	111
<b>Tabela 3.6</b> - Propriedades mecânicas dos peletes com e sem torrefacção.....	113
<b>Tabela 4.1</b> - Produção global dos 20 principais óleos essenciais do mercado em 2008.....	124
<b>Tabela 4.2</b> - Rendimentos de extracção globais dos óleos essenciais, obtidos através de destilação a vapor com diferentes razões água recolhida/massa de amostra. ....	129

## Lista de abreviaturas

### Siglas e símbolos

A – Teor de cinzas

Al – Alumínio

As – Arsénio

bh – Base húmida

bs – Base seca

BS – *British Standard*

C - Carbono

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

CDR – Combustível Derivado de Resíduo

CEN – Centro de Normalização Europeu

CF – Teor de Carbono Fixo

CO – Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

Cr – Crómio

Cu – Cobre

DGEG – Direcção Geral de Energia e Geologia

DTA – Análise termogravimétrica diferencial

EEA – *European Environment Agency*

EN – *European Standard*

FAAS – Espectroscopia de Absorção Atómica de Chama

GEE – Gases de Efeito de Estufa

H - Hidrogénio

Hg – Mercúrio

ICNF – Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas

INE – Instituto Nacional de Estatística

K – Potássio

M – Teor de Humidade

Mg – Magnésio

MV – Teor de Matéria Volátil

N - Azoto

Na – Sódio

Ni – Níquel

NO<sub>x</sub> – Óxidos de azoto

O - Oxigénio

Pb – Chumbo

PCI – Poder Calorífico Inferior  
PCS – Poder Calorífico Superior  
PTS – Partículas Totais em Suspensão  
S - Enxofre  
Si – Silício  
SO<sub>x</sub> – Óxidos de enxofre  
TGA – Análise Termogravimétrica  
tq – Base tal qual  
TS – *Technical Specification*  
UE – União Europeia  
Zn – Zinco

## **Unidades**

% m/m – Percentagem mássica  
% v/v – Percentagem volúmica  
g – Grama  
g/mol – Grama por mol  
GWh – Giga watt – hora  
K – Graus Kelvin  
kg/h – Quilograma por hora  
kg/m<sup>3</sup>N – Quilograma por metro cúbico normal  
kPa – Quilo pascal  
ktep – Quilo tonelada equivalente de petróleo  
m/s – Metro por segundo  
m<sup>3</sup>/h – Metro cúbico por hora  
mg/g – Miligrama por grama  
mg/m<sup>3</sup>N – Miligrama por metro cúbico normal  
min – Minuto  
MJ/kg – Mega Joule por quilograma  
mL – Mililitro  
mm – Milímetro  
Mtep – Mega tonelada equivalente de petróleo  
MW – Mega Watt  
°C – Graus Celsius  
°C/min – Grau Celsius por minuto  
ppb – Parte por bilhão  
ppm – Partes por milhão  
ton – Tonelada



## **Capítulo 1 - Introdução geral**

### **1.1 Panorama energético nacional**

O sector energético mundial enfrenta problemas severos, de entre os quais se destacam a insegurança e a inadequação na oferta de energia a preços acessíveis e a necessidade de reduzir as elevadas emissões de gases com efeito de estufa (GEE), responsáveis por alterações climáticas e poluição atmosférica.

O actual modelo energético global baseia-se essencialmente na utilização de combustíveis de origem fóssil. A localização geográfica e abundância relativa das fontes fósseis é um factor determinante na sua distribuição e é a origem das oscilações de preços e da ocorrência de eventos geopolíticos.

Mediante estas circunstâncias torna-se necessária uma mudança nas políticas energéticas a nível global, de forma a diversificar as fontes de energia aumentando o uso de energias renováveis.

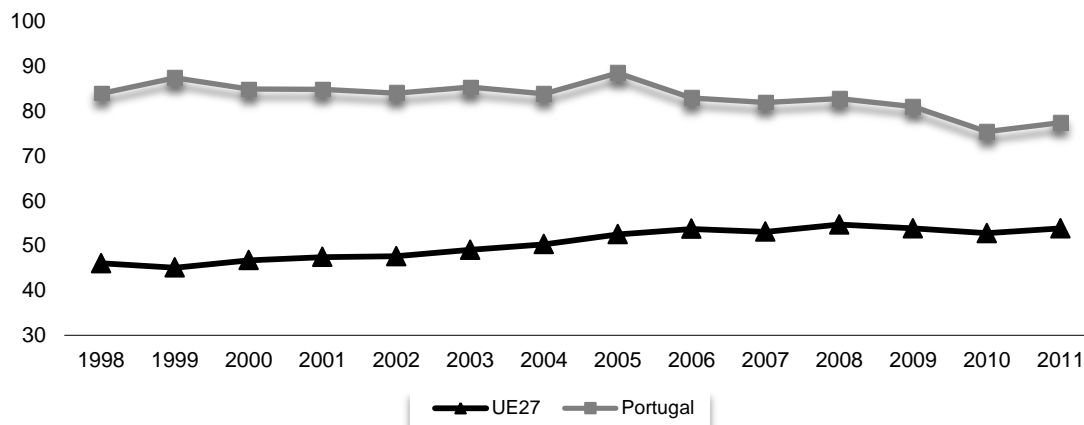
A legislação e regulamentação para a energia na União Europeia (UE) são cada vez mais amplas e complexas, compreendendo inúmeros documentos relativos a energias renováveis, qualidade dos combustíveis, mercado interno e comércio de emissões (UE, 2010)

O principal pilar das políticas energéticas da UE assenta no conceito de sustentabilidade apoiado em dois eixos principais de acção: o combate às alterações climáticas mediante a redução de emissões e a diversificação das fontes energéticas de forma a favorecer a autonomia regional e a utilização dos recursos locais.

Com o propósito de atingir estas metas, a UE criou o conhecido “Pacote 20/20”. Este conjunto de medidas inclui objectivos para 2020, que incluem a redução de GEE em 20%, melhoria da eficiência energética em 20%, alcançar conta de 20% de utilização de energias renováveis e de 10% para a utilização de biocombustíveis (UE, 2010).

Portugal é um país deficitário em fontes energéticas endógenas. A inexistência deste tipo de recursos leva a uma elevada dependência energética do exterior, que se reflectiu em cerca de 78% em 2011, em termos de energia primária, como se pode verificar na figura 1.1 (DGEG, 2013).

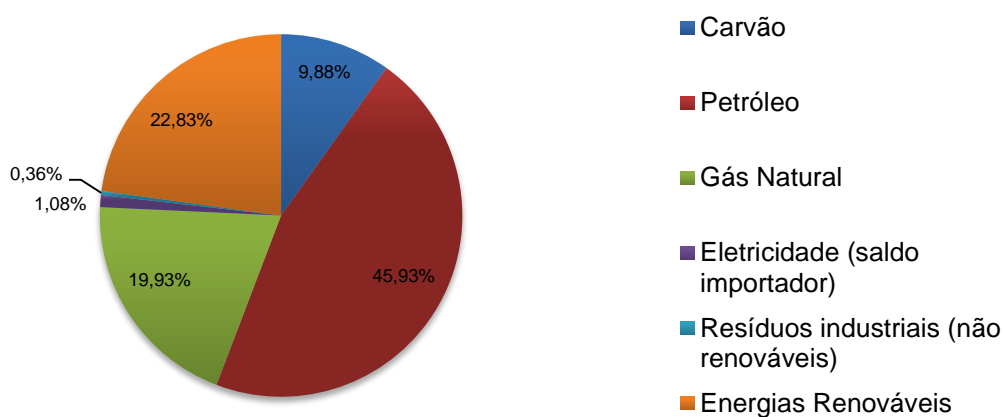
## Dependência energética em Portugal, 2011



**Figura 1.1** - Gráfico representativo da dependência energética em Portugal, de 2000 a 2011 (*Adaptado de DGEG, 2013*).

De acordo com dados da Direcção Geral de Energia e Geologia, representados na Figura 1.2, Portugal consumiu, em 2011, cerca de 22 500 ktep de energia primária. Deste valor total, 17 045 ktep correspondem à utilização de fontes fósseis (cerca de 76% do consumo total) e 5 136 ktep a fontes renováveis.

## Consumo de energia primária em Portugal, 2011



**Figura 1.2** - Consumo de energia primária (em %) por fonte energética, em Portugal, em 2011 (*Adaptado de DGEG, 2013*).

A reduzida diversificação a nível de oferta energética conduz a uma grande vulnerabilidade nacional em termos de oscilações de preços internacionais, especificamente do petróleo e do gás natural. O aumento da contribuição das energias renováveis endógenas como a hídrica,

eólica, solar, geotérmica e biomassa torna-se imperativo de forma a diversificar o espectro de fontes energéticas.

O contributo das energias renováveis no para o consumo de energia primária em 2011, foi de 22,98%. Nesse mesmo ano a potência instalada em fontes de energia renovável atingiu os 10 622 MW sendo 5 332 MW de energia hídrica, 711 MW de energia proveniente da biomassa, 4 378MW em de energia eólica, 29 MW de energia geotérmica e 172 MW de energia fotovoltaica. Em 2011 foram produzidos 25 612 GWh de energia eléctrica a partir de fontes de energia renovável (DGE, 2013).

Uma das fontes de energia renovável mais promissora, devido à sua abundância e diversidade é a biomassa. Efectivamente, esta fonte energética tem sido utilizada na sua forma mais rudimentar desde tempos pré-históricos através da queima de madeira para aquecimento e desde então tem sido utilizada para satisfazer diversas necessidades energéticas desde a geração de calor residencial e industrial até à conversão em energia eléctrica.

Cerca de 14% das necessidades globais de energia são satisfeitas através do uso de biomassa. Nos países desenvolvidos, a sua utilização é entre 9 % e 14 %, enquanto nos países em desenvolvimento é de cerca de 35%, sendo a mais importante fonte de energia (Fernández *et al.*, 2012; Demirbas, 2004; García *et al.*, 2012).

Neste sentido, a biomassa é vista como uma fonte de energia de extremo interesse, oferecendo vantagens que podem ultrapassar alguns dos problemas ambientais, económicos e sociais inerentes à utilização e à dependência de combustíveis fósseis.

## **1.2 Biomassa**

No âmbito da Directiva 2009/28/CE, a biomassa define-se como “a fracção biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica, provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), silvicultura e indústrias conexas, incluindo a pesca e a aquicultura, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos” (Directiva 2009/28/CE, 2009).

Assim, as fontes de biomassa podem variar desde a serradura de pinho até bagaço de azeitona, podas de árvores de fruto, resíduos florestais, a fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos urbanos linho-celulósicos ou resíduos animais. Estes resíduos são provenientes de diversas origens como, por exemplo, a indústria de transformação da madeira, indústria florestal e indústria agrícola (Saidur *et al.*, 2011).

A utilização de biomassa pode ajudar a reduzir as emissões de gases de efeito estufa visto que esta matéria-prima absorve dióxido de carbono durante seu crescimento e o emite durante a combustão. É considerada uma conversão de carbono neutro porque a biomassa consome a mesma quantidade de dióxido de carbono da atmosfera durante o crescimento que o montante que é libertado durante a combustão (Demirbas, 2004). Além disso, uma vez que tem origem



fotossintética, a biomassa tem um baixo teor de enxofre e azoto, produzindo baixas emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> (García *et al.*, 2012).

Em termos de vantagens económicas, a biomassa pode ser vista como um recurso combustível autónomo, diminuindo a dependência da importação de combustíveis fósseis, contribuindo para a diversificação energética e aumento da oferta global de energia (García *et al.*, 2012). Estes factores relativos à utilização de biomassa apresentam uma solução para o declínio das reservas mundiais de petróleo e os preços flutuantes inerentes aos combustíveis fósseis (García *et al.*, 2012; Fernandes *et al.*, 2010).

A utilização da biomassa como combustível também tem vantagens sociais, fornecendo uma fonte de riqueza em áreas rurais, evitando o êxodo rural e criando emprego. Além disso, a biomassa é um recurso relativamente barato e também o mais abundante do planeta (Vassilev *et al.*, 2010).

Apesar das inúmeras vantagens na sua utilização, este recurso deve ser utilizado de forma sustentável, isto é, a utilização de biomassa para a produção de energia não deve acarretar pressões adicionais sobre o ambiente, como o uso excessivo das terras aráveis ou a diminuição da biodiversidade florestal e dos recursos hídricos (EEA, 2006).

Tendo em vista a sustentabilidade na utilização de biomassa para produção energética, a Agência Europeia do Ambiente indica que o uso sustentável de biomassa deve ser feito por três vias: florestal, agrícola e resíduos. No entanto, em 2030, a biomassa florestal deixa de ser opção para garantir a produção de bioenergia compatível com o ambiente, uma vez que os seus valores diminuem significativamente entre 2010 e 2030, tanto para a UE-15 como para a UE-25. O valor mais elevado para a utilização de biomassa florestal em 2030 é de 14,2% para França e os valores mais baixos são 0,1% para a Irlanda e 0,2% para Portugal (EEA, 2006).

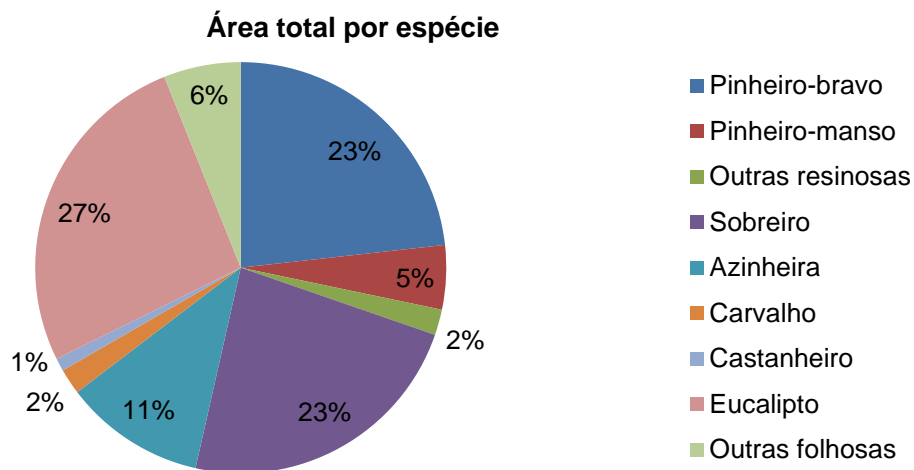
A biomassa de origem agrícola apresenta valores de crescimento significativos em alguns países europeus como a Alemanha, Espanha, França, Itália ou Reino Unido. Em Portugal, esta fonte de biomassa tem valores de 0,7 Mtep em 2010, 0,8 Mtep em 2020 e 0,8 Mtep em 2030 e, portanto, também não representa uma fonte de biomassa sustentável (EEA, 2006).

Assim, a produção sustentável de bioenergia em Portugal apresenta uma maior probabilidade de crescimento utilizando resíduos de biomassa, que já se encontram a ser parcialmente explorados nesse sentido. A valorização de resíduos apresenta um elevado potencial, apresentando também uma solução para o problema da sua deposição (Monteiro *et al.*, 2012).

### **1.2.1 Disponibilidade de biomassa em Portugal**

As principais fontes de biomassa disponíveis e parcialmente exploradas para produção de energia são a floresta, os resíduos agrícolas e respectivas indústrias conexas (Monteiro *et al.*, 2012).

Actualmente o potencial quantificável da biomassa, passa sobretudo pela biomassa florestal, dado que a floresta ocupa uma parte significativa do território nacional (~38 %). O Inventário Florestal Nacional de 2013, revela que o eucalipto (dominado pela espécie *Eucalyptus globulus*) representa a principal ocupação florestal do continente em área e percentagem (812 mil ha; 26%), o sobreiro (*Quercus suber*) a segunda (737 mil ha; 23%) e o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) passou de primeira espécie a terceira (714 mil ha; 23%), como se pode verificar na Figura 1.3 (ICNF, 2013).



**Figura 1. 3-** Distribuição das áreas totais por espécie/grupo de espécies (Fonte: ICNF, 2013).

Em termos de indústria florestal, os produtos baseados em pinheiro, eucalipto e sobreiro são favorecidos. O principal factor limitante na utilização destes resíduos para fins energéticos é de foro económico, visto que estes resíduos normalmente são vendidos ou utilizados para outros propósitos que não energético, tendo como exemplo a serradura que é utilizada para camas de animais (Monteiro *et al.*, 2012).

Portugal é o maior produtor e exportador mundial de cortiça portanto, a indústria da cortiça produz inúmeros resíduos. Contudo, a maior parte destes resíduos são recuperados para reintegração no processo produtivo ou são utilizados para geração de calor, dentro da própria indústria corticeira (Monteiro *et al.* 2012).

Porém, o sector florestal tem outras vertentes económicas importantes como a produção de madeiras nobres ou a produção de frutos secos, como o pinhão ou a castanha (ICNF, 2013).

Tendo em conta a área ocupada por território florestal e a indústria directamente associada, é de esperar que a produção de resíduos de biomassa florestal seja elevada (Tabela 1.1) (Marques, 2013).

**Tabela 1.1** -- Quantidades indicativas de biomassa florestal de acordo com a proveniência: produção de biomassa florestal e disponibilidade potencial de biomassa florestal (Adaptado de Marques, 2013).

<b>Produção de biomassa florestal</b>	
<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Quantidade (milhões de toneladas)</b>
Matos (incultos)	4,0
Matos (sob-coberto)	1,0
Produção de lenhas	0,5
Ramos e bicadas	1,0
<b>TOTAL</b>	<b>6,5</b>
<b>Disponibilidade potencial de biomassa florestal</b>	
<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Quantidade (milhões de toneladas)</b>
Matos	0,6
Biomassa de áreas ardidas	0,4
Ramos e bicadas	1,0
<b>TOTAL</b>	<b>2,0</b>

O aproveitamento de resíduos florestais encontra-se directamente relacionado com a necessidade de madeira para a produção de energia, mais concretamente, para uso doméstico. Com o desenvolvimento industrial, a maior parte destes resíduos passaram a ser canalizados para unidades industriais, ou para a produção de biocombustíveis sólidos como peletes ou briquetes (Marques, 2013).

Existem alguns factores que podem limitar o potencial dos resíduos florestais em Portugal. Primeiramente, a extracção de resíduos florestais remove nutrientes do local. Embora os resíduos florestais constituam cerca de 30 % do peso da árvore, eles podem conter até cerca de 75 % dos nutrientes das árvores acima do solo. Remover estes nutrientes dos solos florestais pode causar uma redução da produtividade florestal ao longo do tempo. No entanto, este factor torna-se difícil de comprovar devido ao tempo de rotação, que dependendo da espécie de coberto florestal pode levar até 45 anos. Por outro lado, a limpeza das florestas é um factor determinante na prevenção de incêndios e o produto obtido a partir dessa limpeza é uma fonte energética bastante valiosa (Monteiro *et al.*, 2012).

Os resíduos de biomassa florestal podem também ser valorizados numa perspectiva não energética. Estes resíduos compreendem diversas espécies e muitas delas contêm óleos essenciais constituídos por compostos terpénicos e com interesse comercial relevante. A extracção de óleos essenciais a partir de resíduos de biomassa permite fazer a sua valorização material, podendo a mesma biomassa ser utilizada para fins energéticos, após a extracção dos óleos pois mantém inalterado o seu conteúdo linho-celulósico. Estes compostos terpénicos, constituintes de todos os óleos essenciais, são responsáveis por propriedades antimicrobianas e sensoriais, muito procuradas e que lhes conferem um elevado valor comercial.

No contexto dos resíduos florestais, esta valorização pode representar uma actividade adicional ao nível da gestão florestal, e assim contribuir para o aumento da viabilidade económica das actividades silvícolas e das indústrias baseadas nos ecossistemas florestais.

Como resultado do fornecimento limitado de serradura, estilha e aparas de madeira, os resíduos agrícolas também se tornaram objecto de estudo no âmbito da produção de energia. Entende-se como resíduos provenientes da agricultura toda a biomassa obtida durante o processo de culturas temporárias, exceptuando o produto principal e todos os resíduos provenientes das podas das culturas permanentes, isto é, palhas dos cereais, caules do girassol e do milho, partes aéreas das principais plantas herbáceas e podas de árvores (Monteiro *et al.*, 2012).

O sector agrícola representa cerca de 42 % da superfície total de Portugal (INE, 2001). A agricultura que se pratica actualmente é sustentada no cultivo de cereais, responsável pela maior parte da área ocupada pelas culturas temporárias (43 %), sendo o olival e a vinha responsáveis por 77 % da área ocupada pelas culturas permanentes (INE, 2009).

Na Tabela 1.2 encontram-se as produções anuais médias das podas das principais culturas agrícolas do país.

**Tabela 1.2** - Produção média anual das biomassas provenientes das principais culturas agrícolas em Portugal (Adaptado de INE, 2009).

<b>Culturas</b>	<b>Produção (ton)</b>
Ameixeira	19 568
Amendoeira	11 806
Castanheiro	21 546
Cerejeira	9 199
Figueira	7 145
Kiwi	12 240
Citrinos	271 496
Macieira	243 262
Nogueira	4 103
Pereira	140 162
Pessegueiro	52 586
Frutos secos	37 976
Olival	587 422
Vinha	5 411 516
<b>TOTAL</b>	<b>6 830 397</b>

Verifica-se que anualmente são produzidas em Portugal cerca de 7 milhões de toneladas de biomassa com capacidade para ser utilizada como biocombustível e no entanto estes resíduos são muitas vezes distribuídos pelos trabalhadores agrícolas ou simplesmente queimados nas propriedades. Enquanto a cedência aos trabalhadores acaba por ser uma forma de valorização energética pois serão utilizados em aquecimento doméstico, já a queima ao ar livre corresponde apenas à emissão de gases e calor para a atmosfera sem qualquer valorização destes recursos.

Os resíduos vegetais de espaços verdes urbanos representam outra vertente dos resíduos de biomassa pouco explorada em Portugal. Estes resíduos são gerados de forma natural, com

a queda de folhas, frutos e ramos, ou como resultado das acções de manutenção dos espaços verdes, pelo corte, poda ou abate. Por norma estes são depositados em contentores de resíduos indiferenciados ou são queimados (Gonçalves *et al.*, 2010).

No primeiro caso, o seu destino são os aterros sanitários, onde irão ocupar volume, contribuindo para o seu rápido enchimento, gerando múltiplos impactes ambientais, e constituindo um desperdício de recursos energéticos (Gonçalves *et al.*, 2010).

No caso da queima, há o risco de propagação de fogos, agravado se esta for efectuada em períodos mais quentes e conduz à geração de gases e fumos.

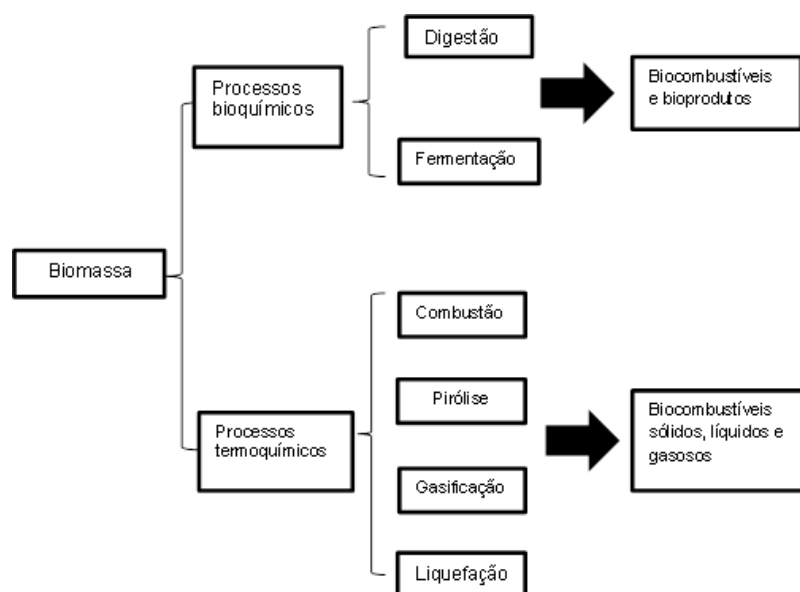
Por estas razões e por se tratar de uma fonte de biomassa linho-celulósica com potencial energético, há que abandonar as soluções tradicionais e explorar a possibilidade da utilização destes resíduos como biocombustíveis ou para fins de compostagem (Gonçalves *et al.*, 2010).

### **1.2.2 Conversão energética da biomassa**

A utilização de biomassa para produção de biocombustíveis está condicionada pelas características físicas e químicas da matéria-prima como, por exemplo, a sua densidade energética e o seu rendimento de produção por unidade de área. Estas duas características afectam o custo de transporte da biomassa que, por sua vez, afecta o custo global da produção de biocombustíveis (Moreira *et al.*, 2009; Monteiro *et al.*, 2012).

Torna-se então de extrema importância caracterizar a matéria-prima para que se possa definir a sua utilização em termos energéticos, o tipo de conversão a utilizar e principalmente garantir que se mantém a sustentabilidade do processo produtivo sem afectar a qualidade do produto final.

Os processos de conversão da biomassa também são seleccionados com base na forma final de energia pretendida, nos padrões ambientais, no tipo e quantidade de biomassa disponível e em políticas governamentais. Geralmente os processos de conversão energética encontram-se divididos em dois grandes grupos, como se pode observar na Figura 1.4.



**Figura 1.4–** Processos de conversão de biomassa.

No que respeita aos processos bioquímicos existem duas vias principais de conversão: a digestão anaeróbia para produção de biogás e a fermentação para a produção de bioetanol (Moreira *et al.*, 2009).

Os processos termoquímicos são adequados para matérias-primas com baixos teores de humidade, ao passo que os processos bioquímicos são adequados para biomassas com teores de humidade mais elevados.

Os processos de conversão termoquímica caracterizam-se pelo fornecimento de calor à biomassa, na presença ou não de um agente oxidante e podem agrupar-se em quatro categorias: combustão, pirólise, gasificação e liquefacção. No caso da pirólise e da liquefacção, o aquecimento é realizado na ausência de agente oxidante. Para que ocorra gasificação, deve fornecer-se um agente oxidante em quantidade inferior à necessária para oxidar todo o carbono do combustível. Na combustão, o processo realiza-se com quantidades de agente oxidante iguais ou superiores à quantidade estequiométrica (Moreira *et al.*, 2009).

Cada um destes processos pode dar origem a diversos produtos e aplicações (combustíveis para transporte, calor, electricidade ou outros produtos de valor comercial) e utilizam diferentes equipamentos com diferentes configurações e parâmetros de operação (Moreira *et al.*, 2009).

Em Portugal ainda não existe muita experiência em tecnologias de conversão da biomassa, excepção feita à combustão. Ainda assim, relativamente à combustão de biomassa em centrais especializadas, a experiência portuguesa resume-se a duas centrais (Mortágua, 9 MW e Vila Velha de Rodão, 3,5 MW) e unidades de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU), como a LIPORII e a ValorSul (com 25 MW e 50 MW, respectivamente).

A co-combustão da biomassa é uma aposta recente e ainda não muito explorada; das duas centrais portuguesas operadas com combustível fóssil, Sines encontra-se entre as mais poluentes da Europa (WWF, 2007). A sua conversão para um sistema de co-combustão

poderia trazer vantagens financeiras (menor necessidade de carvão) e ambientais (redução de emissões) (Moreira *et al.*, 2009).

Portugal apresenta, portanto, um enorme potencial no domínio das energias renováveis, tendo em conta a sua localização geográfica e os seus recursos naturais. O aproveitamento da biomassa, independentemente da sua origem, constitui um pilar fundamental para a política energética do país, visto reunir as características necessárias para cumprir os objectivos traçados pela UE em termos regulamentares e legislativos e acima de tudo porque esta matéria-prima sendo um recurso endógeno, tem potencial para diminuir a insegurança e dependência energéticas. A biomassa reúne ainda condições para contribuir para a diversificação do leque de fontes energéticas, tendo impacto social, económico e obviamente, ambiental.

De acordo com a Agência Internacional de Energia, 30% do total da energia consumida pela humanidade será, até 2020, proveniente da biomassa.

### 1.3 Referências

- DEMIRBAS, A., “Combustion characteristics of different biomass fuels”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (2004), p. 219–23.
- DGEG, Direcção Geral de Energia e Geologia, “Energia em Portugal, Principais Números”, 2013.
- DIRETIVA 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009, “relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2011/77/CE e 2003/30/CE”, *Jornal Oficial da União Europeia*, 5 de Junho de 2009.
- EEA, European Environment Agency, “How much bioenergy can Europe produce without harming the environment?”, *EEA Report nº 7*, European Commission, 2006.
- FERNANDES, U., Costa, M., “Potential of biomass residues for energy production and utilization in a region of Portugal”, *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010), p.661– 666.
- FERNÁNDEZ, R. G., García, C., P., Lavín, A., G., de las Heras, J., L., B., “Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers”, *Fuel Processing Technology*, 103 (2012), p. 16–26.
- GARCÍA, R., Pizarro, C., Lavín, A., Bueno, J., “Characterization of Spanish biomass wastes for energy use”, *Bioresource Technology*, 103 (2012), p.249– 258.
- GONÇALVES A., Arrobas M., “Resíduos de jardim” In: Azevedo J., Gonçalves A., “Manual de boas práticas em espaços verdes”, *Câmara Municipal de Bragança*, 2010.
- ICNF, Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas, “6º Inventário Florestal Nacional: Portugal continental, 1995-2010”, *Ed. Direcção Geral das Florestas*, 2013.
- INE, Instituto Nacional de Estatística, “Estatísticas Agrícolas 1997-1999”, *INE*, Portugal, 2001.

- INE, Instituto Nacional de Estatística, “Recenseamento Geral da Agricultura, 2008, Portugal. Principais Resultados”, *INE*, Portugal, **2009**.
- MARQUES, F., “Relatório do grupo de trabalho da biomassa”, *Relatórios e Pareceres*, Comissão da Agricultura e Pescas, Assembleia da República Portuguesa, **2013**.
- MONTEIRO, E., Mantha, V., Rouboa, A., “Portuguese pellets market: Analysis of the production and utilization constrains”, *Energy Policy*, 42 (**2012**), p.129–135.
- MOREIRA, N. A., Monteiro, E., Ferreira, S., “Bioenergy overview for Portugal”, *Biomass and Bioenergy*, 33 (**2009**), p. 1567 – 1576.
- SAIDUR, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M. S., Mekhilef, S., “A review on biomass as a fuel for boilers”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (**2011**), p.2262–2289.
- UE, União Europeia, “Sínteses da Legislação da UE”, (**2010**), [http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/128188\\_pt.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/128188_pt.htm), acedido em Setembro de 2014.
- VASSILEV, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C., “An overview of the chemical composition of biomass”, *Fuel*, 89 (**2010**), p.913–933.
- WWF, World Wildlife Fund, “Dirty thirty – ranking of the most polluting power stations in Europe”, (**2007**), <http://assets.panda.org/downloads/dirty30rankingfinal260905.pdf>, acedido em Setembro de 2014.



## **Capítulo 2 - Caracterização físico-química de resíduos de biomassa para avaliação do seu potencial como biocombustíveis sólidos**

### **2.1 Introdução**

#### **2.1.1 Características da biomassa**

Os principais componentes da biomassa incluem a celulose, hemiceluloses, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos e cinzas. A composição da biomassa depende da planta que lhe deu origem, nomeadamente: da espécie, da parte da planta considerada, do processo e condições de crescimento da planta, da utilização de fertilizantes e pesticidas, das condições de colheita, transporte, armazenamento e da mistura de diferentes tipos de biomassa (Jenkins *et al.*, 1998; Vassilev *et al.*, 2010).

A celulose, as hemiceluloses e a lenhina são os componentes maioritários da biomassa. A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por monómeros de glicose, ligados através de ligações glicosídicas (1-4), que a tornam uma estrutura muito difícil de quebrar por hidrólise. As hemiceluloses são polissacarídeos de composição variável contendo unidades de monossacarídeos de 5 e 6 carbonos. Finalmente, a lenhina é um polímero irregular de unidades de fenilpropano, que desempenha um papel decisivo na rigidez da biomassa, tornando-a difícil de degradar (Jenkins *et al.*, 1998). Como consequência desta composição química, a biomassa terá como elementos mais abundantes o carbono, o oxigénio e o hidrogénio, apresentando uma concentração de oxigénio bastante superior aos combustíveis fósseis.

Nos últimos anos surgiram diversos estudos relativos à caracterização química e física da biomassa, no entanto, o número de fontes de biomassa é elevado e esta matéria-prima é extremamente heterogénea, pelo que foram criados métodos normalizados para a determinação das suas propriedades físico-químicas. Como outros combustíveis, a biomassa, mais especificamente, os biocombustíveis sólidos, necessitam de métodos padronizados de análise que conduzam a avaliações precisas e consistentes das suas propriedades combustíveis. Na Tabela 2.1 encontram-se os métodos utilizados para avaliar as propriedades de biocombustíveis sólidos, desenvolvidos pelo comité técnico CEN/TC 335, com o intuito de serem utilizados por todos os países da UE.

As propriedades combustíveis da biomassa têm influência directa na escolha da tecnologia de conversão energética, devido à especificidade de cada processo em termos de matéria seca, tamanho, forma e consistência (McKendry, 2002).

Para processos de conversão energética como a combustão, as características químicas relevantes são dadas pela análise aproximada (percentagens mássicas de humidade (M), matéria volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (A)), análise elementar (percentagens mássicas de carbono (C), azoto (N), hidrogénio (H), enxofre (S) e oxigénio (O) em base seca), pelo poder calorífico superior (PCS) e pela composição mineral das cinzas e o seu ponto de fusão (García *et al.*, 2012; Khan *et al.*, 2009).

**Tabela 2.1-** Normas para a determinação das propriedades físicas e químicas de biocombustíveis sólidos, CEN/TS 335 (Adaptado de [www.biomassenergycenter.org.uk](http://www.biomassenergycenter.org.uk)).

Referência	Título da norma
BS EN 14774:2009	Biocombustíveis sólidos - Determinação do teor de humidade - Partes1,2,3
BS EN 14775:2009	Biocombustíveis sólidos - Determinação do teor de cinzas.
BS EN 14961-1:2010	Biocombustíveis sólidos - Especificações e classes dos combustíveis - Parte 1: Requisitos.
BS EN 15103:2009	Biocombustíveis sólidos - Determinação da densidade aparente.
BS EN 15148:2009	Biocombustíveis sólidos - Determinação do teor de matéria volátil.
BS EN 15210-1:2009	Biocombustíveis sólidos - Determinação da durabilidade mecânica de peletes e briquetes- Parte 1:Peletes.
CEN/TS 14588:2004	Biocombustíveis sólidos - Terminologia, definições e descrições.
CEN/TS 15104:2005	Biocombustíveis sólidos - Determinação do teor total de carbono, hidrogénio e azoto - Métodos instrumentais.
CEN/TS 15150:2005	Biocombustíveis sólidos - Métodos para a determinação da densidade de partícula.
CEN/TS 15289:2006	Biocombustíveis sólidos - Determinação do teor total de cloro e enxofre.
CEN/TS 15290:2006	Biocombustíveis sólidos - Determinação de elementos maioritários.
CEN/TS 15296:2006	Biocombustíveis sólidos - Cálculo de análises em diferentes bases.
CEN/TS 15297:2006	Cálculo para diferentes bases - Determinação de elementos minoritários.
CEN/TS 15370-1:2006	Cálculo para diferentes bases - Método para a determinação do comportamento de fusão das cinzas - Parte 1.

### 2.1.1.1 Composição aproximada

O teor de humidade é definido como a quantidade de água livre existente na matéria-prima e que pode apresentar-se sob duas formas: a humidade extrínseca e intrínseca. A humidade intrínseca é específica da biomassa, ao passo que a humidade extrínseca está relacionada com as condições climáticas (Vassilev *et al.*, 2010).

O poder calorífico da biomassa decresce com o aumento do seu teor de humidade e portanto valores elevados de humidade podem reduzir as temperaturas de combustão afectando a qualidade do processo. Níveis elevados de humidade requerem equipamentos de queima de maiores dimensões, o que está geralmente associado a um aumento das emissões e maiores dificuldades de manutenção. O teor de humidade elevado promove a actividade microbiana e portanto é um factor muito importante na avaliação da biodegradabilidade da biomassa (McKendry, 2002). Este parâmetro pode variar entre 10% para biomassas pré-secas e 50% para culturas frescas (Yang *et al.*, 2005), diminuindo pela seguinte ordem de tipos de biomassa: madeira e biomassa lenhosa> herbáceas e ervas agrícolas> herbáceas e resíduos agrícolas> herbáceas e biomassa agrícola> biomassa contaminada> biomassa aquática (Vassilev *et al.*, 2010).

Os compostos voláteis presentes na biomassa são hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular e a sua água de hidratação. Estes compostos são libertados quando o combustível é aquecido a uma temperatura elevada. Regra geral, a biomassa tem um teor de matéria volátil muito elevado, com valores compreendidos entre 48-86 % em base seca (Vargas-Moreno *et al.*, 2012), dependendo do tipo de biomassa (Tabela 2.2). Devido a este elevado teor de voláteis a biomassa é de fácil ignição, até a temperaturas relativamente baixas. A fracção volátil é rapidamente perdida pelo que a temperatura na caldeira e a disponibilidade de agente oxidante devem ser adequadas à sua oxidação completa e assegurar assim que os níveis de emissões poluentes se mantêm baixo (Khan *et al.*, 2009; García *et al.*, 2012). A matéria volátil em diferentes tipos de biomassa decresce pela seguinte ordem: herbáceas e ervas agrícolas> madeira e biomassa lenhosa> herbáceas e biomassa agrícola> herbáceas e resíduos agrícolas> biomassa contaminada> biomassa aquática (Vassilev *et al.*, 2010).

As cinzas correspondem à fracção inorgânica do combustível. Este teor pode variar desde 1% (para madeira e biomassa lenhosa) até 40% (para biomassa herbáceas e resíduos agrícolas) em base seca (García *et al.*, 2012). Apresentam-se na Tabela 2.2 os valores de teores de cinzas para diferentes biomassas e combustíveis fósseis.

O teor de cinzas e a sua composição elementar afectam o comportamento da biomassa durante os processos de conversão energética. Durante a combustão, a formação e deposição de cinzas ocorre de acordo com dois processos distintos: o *fouling* que corresponde à

formação de depósitos de cinzas em zonas de transferência de calor e o *slagging* que é a formação de depósitos a temperaturas elevadas, em zonas refratárias da caldeira e que se deve essencialmente à presença de cinzas silicatadas amolecidas ou fundidas. Para evitar estes fenómenos é necessário garantir que o ponto de fusão das cinzas é elevado, e em particular superior à temperatura máxima atingida no sistema de combustão, o que está directamente relacionado com a composição elementar das cinzas e as interações entre os diferentes elementos formadores de cinzas. (Teixeira, 2012).

De acordo com Vassilev *et al.* (2010), o teor de cinzas em diferentes tipos de biomassa decresce pela ordem seguinte: biomassa aquática> biomassa contaminada> herbáceas e biomassa agrícola> herbáceas e resíduos agrícolas> herbáceas e ervas agrícolas> madeira e biomassa lenhosa.

A percentagem de carbono fixo representa a massa que resta após libertação dos compostos voláteis excluindo cinzas e humidade (García *et al.*, 2012). Devido ao elevado teor de voláteis na biomassa, por comparação com o existente no carvão, o teor de carbono fixo da biomassa é geralmente mais reduzido variando na gama de 7% a 20% em base seca (Yang *et al.*, 2005). Assim na designação de biomassa incluem-se materiais diversos com teores de carbono fixo bastante diferentes entre si e que diminuem na seguinte ordem: resíduos agrícolas com elevado teor de lenhina> madeira e biomassa lenhosa> herbáceas e ervas agrícolas> biomassa aquática> biomassa contaminada (Vassilev *et al.*, 2010).

**Tabela 2.2** – Análise aproximada de alguns tipos de biomassa (Adaptado de Vassilev *et al.*, 2010).

Biomassa	Análise aproximada (% m/m) <sup>cr</sup>			
	MV	CF	M	A
Casca de eucalipto	68,7	15,1	12,0	4,2
Podas de pinheiro	43,3	7,9	47,4	1,4
<i>Arundo donax L.</i>	46,5	9,5	42,0	2,0
Casca de arroz	59,4	14,4	7,6	18,6
Bagaço de azeitona	73,7	17,4	6,8	2,1
Madeira de demolição	63,4	14,5	16,3	5,8
Resíduos de mobílias	72,9	11,8	12,1	3,2
Turfa	57,8	24,3	14,6	3,3
Carvão	30,8	43,9	5,5	3,3
Carvão betuminoso	29,1	52,6	3,1	15,2

Nota: cr - Como recebido.

### 2.1.1.2 Composição elementar

A composição elementar da biomassa é complexa, compreendendo seis componentes maioritários na fracção orgânica (C, H, N, S, Cl e O) e dez elementos na fracção inorgânica (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e P) e ainda alguns metais pesados presentes em concentrações vestigiais (Cr, Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, As, e Ni). Os elementos da fracção orgânica têm uma influência decisiva no poder calorífico da biomassa, até pela sua concentração maioritária enquanto a fracção inorgânica é determinante na composição e propriedades das cinzas. (Vargas-Montero *et al.*, 2012).

As percentagens de N, S e Cl fornecem informação acerca do impacto da utilização do combustível, nomeadamente as suas potenciais emissões gasosas, enquanto as concentrações de C, H e O permitem a determinação teórica do PCS e da razão ar/combustível em sistemas de conversão térmica (Vargas-Montero *et al.*, 2012).

Devido à sua estrutura, a biomassa é muito mais oxigenada que os combustíveis fósseis. O teor de oxigénio na biomassa é tipicamente de 30 % m/m a 45 % m/m do seu peso seco (Jenkins *et al.*, 1998).

O principal constituinte da biomassa é o carbono, com um teor que varia de 30 % m/m a 60 % m/m da matéria seca dependendo do teor de cinzas. A concentração de C está positivamente relacionada com o PCS, explicando porque é que a biomassa lenhosa possui um PCS mais elevado que a biomassa herbácea (Vargas-Montero *et al.*, 2012).

O hidrogénio é o 3º maior componente da biomassa presente em concentrações de 5 % m/m a 6 % m/m da matéria seca (Tabela 2.3). O H também está relacionado com o PCS, no sentido em que quanto maior for a razão H+C/O de um biocombustível, maior será o seu poder calorífico (Jenkins *et al.*, 1998; Vargas-Montero *et al.*, 2012). Teores elevados de H são característicos de casca de pinheiro, algodão, CDRs e cascas de frutos secos (Vassilev *et al.*, 2010).

O azoto, o enxofre e o cloro são componentes típicos da biomassa, mas estão geralmente presentes em quantidades inferiores a 1% m/m. O enxofre e o cloro podem estar envolvidos em algumas reacções de formação de cinzas, originando sulfatos e cloretos e conduzindo a *slagging* e *fouling*. O azoto é um macronutriente para as plantas, sendo muito importante na formação de emissões poluentes nomeadamente os óxidos de azoto (Jenkins *et al.*, 1998).

**Tabela 2.3** – Análise elementar de alguns tipos de biomassa (Adaptado de *Vassilev et al.*, 2010)

Biomassa	Análise Elementar (% m/m) <sup>bs sc</sup>				
	C	O	H	N	S
Casca de eucalipto	48,7	45,3	5,7	0,3	0,05
Podas de pinheiro	51,9	41,3	6,3	0,5	0,01
<i>Arundo donax</i>	48,7	44,5	6,1	0,6	0,13
Casca de arroz	50,1	43,0	5,7	1,0	0,16
Bagaço de azeitona	50,0	42,1	6,2	1,6	0,05
Madeira de demolição	51,7	40,7	6,4	1,1	0,09
Resíduos de mobílias	51,8	41,8	6,1	0,3	0,04
Turfa	56,3	36,2	5,8	1,5	0,2
Carvão	78,2	13,6	5,2	1,3	1,7
Carvão betuminoso	83,1	9,5	5,0	1,3	1,1

Nota: bs sc - base seca, sem cinzas

### 2.1.1.3 Poder calorífico

A utilização da biomassa como combustível para aplicações térmicas e eléctricas requer o conhecimento do seu poder calorífico. O poder calorífico reflecte o teor energético de um combustível, numa base seca, de forma padronizada e pode ser expresso como poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI) (Vargas-Moreno *et al.*, 2012; Khan *et al.*, 2009). O PCS refere-se à totalidade do calor libertado pela combustão completa de uma determinada quantidade de combustível, levando à produção de vapor de água e à sua eventual condensação. O PCI tem em conta o calor latente da água presente nos combustíveis e formada durante a combustão; este parâmetro é calculado subtraindo o calor necessário para vaporizar a água contida nos produtos da combustão do calor libertado na oxidação do combustível (Vargas-Moreno *et al.*, 2012).

Geralmente o PCS da biomassa tem valores entre 14-23 MJ/kg (15-17 MJ/kg para resíduos agrícolas e 18-19 MJ/kg para materiais lenhosos).

A determinação precisa do PCS é essencial para a estrutura de processos industriais, avaliar o rendimento energético de um combustível e para definir o preço da energia ao consumidor (Vargas-Moreno *et al.*, 2012).

A presença de humidade no combustível tem um impacto negativo na combustão devido ao seu efeito de redução do poder calorífico. A reacção de combustão é exotérmica mas a evaporação da água é fortemente endotérmica. Uma combustão auto-suficiente tem como limite cerca de 6,5% de teor de humidade e acima deste limite não é libertada energia suficiente pela combustão para satisfazer as necessidades de evaporação e de produção de

calor. Estas duas variáveis são portanto inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior o teor de humidade de um combustível, menor será o poder calorífico. (Jenkins *et al.*, 1998).

Por outro lado, o PCS pode relacionar-se com o teor de carbono de forma positiva, sendo que por cada aumento de 1% no teor de carbono o PCS aumenta cerca de 0,39 MJ/kg (Jenkins *et al.*, 1998).

A determinação experimental do PCS da biomassa pode ser realizada através de uma bomba calorimétrica (que mede a mudança de entalpia entre os reagentes e os produtos), sendo um processo dispendioso que requer equipamento especializado. Uma forma aproximada e simplificada de estimar o PCS é através de correlações com a composição aproximada e elementar do biocombustível. Existem diversos modelos para a previsão do PCS utilizando a composição aproximada e elementar, informação estrutural (teores de celulose, hemiceluloses e lenhina) e parâmetros físicos (densidade, porosidade, friabilidade e área de superfície interna) da biomassa. No entanto, os diversos modelos publicados apresentam de uma exactidão limitada em grande parte devido à grande diversidade de biomassas existentes e ao facto de os modelos terem sido desenvolvidos inicialmente para combustíveis fósseis (Vargas-Moreno *et al.*, 2012).

A determinação do PCS do carvão recorrendo à análise elementar tem sido há muito alvo de estudo intensivo mas nas últimas décadas este interesse estendeu-se à biomassa. Todos os modelos que utilizam a análise elementar têm em conta o teor de C, visto que este tem um impacto directo no valor do PCS, sendo que em alguns modelos é a única variável utilizada. Outros modelos incluem os teores de H, O, N e S (Vargas-Moreno *et al.*, 2012).

A utilização de modelos com parâmetros da análise aproximada não tem sido tão explorada, talvez porque como não incluem a composição qualitativa da biomassa não permitem contabilizar a influência das razões O/C e H/C no poder calorífico; no entanto as determinações envolvidas da análise aproximada são ainda mais acessíveis que as da análise elementar e podem dar uma estimativa adequada do PCS sobretudo quando se pretendem comparar biomassas muito distintas a nível do teor de humidade e de cinzas.

Regra geral e independentemente no tipo de modelo a utilizar, a correlação destes modelos teóricos com a medição efectiva do PCS depende fortemente do tipo de biomassa que está a ser analisada, podendo existir diferenças marcantes para a mesma biomassa utilizando modelos diferentes e diferenças também importantes entre o valor medido e o valor determinado através de correlações (Vargas-Moreno *et al.*, 2012).

### 2.1.2 Princípios de combustão da biomassa

A combustão é um fenómeno complexo que envolve simultaneamente transferência de massa e de calor e reacções químicas. Prever o que acontece durante este processo é muito importante em termos de concepção e controlo do equipamento de combustão, de forma a utilizar eficazmente diferentes combustíveis (Jenkins *et al.*, 1998).

A combustão compreende uma série de reacções químicas, nas quais a biomassa é dissociada nos seus componentes elementares e estes são oxidados na presença de ar produzindo maioritariamente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Alguns componentes minoritários da biomassa, como o enxofre ou o azoto, podem também reagir com o oxigénio do ar originando  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  (constituídos por 90 % de  $\text{NO}$ , 10 % de  $\text{NO}_2$  e quantidades vestigiais de  $\text{N}_2\text{O}$ ) (Demirbas, 2004).

A combustão da biomassa envolve diferentes processos sequenciais (García *et al.*, 2012):

- Secagem e volatilização: Evaporação da humidade residual da biomassa e de alguns compostos orgânicos voláteis a temperaturas baixas  $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ );
- Pirólise: Este passo refere-se à decomposição de um combustível na ausência de um agente oxidante. As ligações químicas dos componentes da biomassa são quebradas porque se atingem temperaturas superiores aos seus limiares térmicos de estabilidade e formam-se produtos gasosos (gases hidrocarbonetos,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ ), líquidos (bio-óleo ou alcatrão), e sólidos (biocarvões). A pirólise ocorre entre  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo nesta gama de temperatura que se observa a decomposição de todos os polímeros dos materiais linho-celulósicos incluindo a lenhina. Na gama de temperaturas às quais ocorre a pirólise os produtos líquidos estão no estado gasoso pelo que na caldeira os produtos de pirólise estão no estado sólido ou no estado gasoso, independentemente do seu estado físico à temperatura ambiente.
- Gasificação: Trata-se da degradação térmica na presença de um agente oxidante, tendo como resultado um gás rico em  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Este processo ocorre a temperaturas entre  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Combustão: É a oxidação completa do combustível, que pode iniciar-se numa gama de temperaturas de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Durante o processo de combustão atingem-se temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e os gases quentes assim obtidos podem ser utilizados para produção de calor ou electricidade.

Na prática, o processo oxidativo pode ser agrupado em duas etapas principais:

- A volatilização dos principais componentes da biomassa e a produção de carvão (que é o resíduo sólido que resta após a libertação dos gases e do alcatrão) a baixa temperatura;
- A decomposição e combustão do carvão formado anteriormente.



### 2.1.2.1 Emissões associadas à combustão

A combustão de biomassa permite utilizar uma parte da energia nela contida sob a forma de calor mas origina também produtos sólidos e gasosos que constituem diferentes tipos de emissões poluentes: CO, hidrocarbonetos, voláteis condensados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, óxidos de azoto e óxidos de enxofre, gases ácidos como o ácido clorídrico (HCl) também podem ser emitidos, bem como chumbo (Pb) e outros metais pesados (Tabela 2.4).

Considerando os mecanismos de formação que lhes estão subjacentes, as emissões poluentes associadas a processos de combustão podem ser classificadas em duas categorias: emissões de poluentes resultantes da combustão incompleta e emissões inerentes a cada tipo de combustível (de acordo com a origem da biomassa) (Werther *et al.*, 2000).

Monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são produtos da combustão incompleta. A produção destas espécies é controlada pela estequiometria e pela humidade do biocombustível (Jenkins *et al.*, 1998) e ocorre devido à baixa temperatura de combustão, uma razão ar/combustível deficiente e a tempos de residência curtos na zona de temperaturas elevadas da câmara de combustão (Werther *et al.*, 2000).

**Tabela 2.4** - Principais emissões de poluentes na combustão de biomassa (Adaptado de Werther *et al.*, 2000).

Combustível	Emissões
Todas as biomassas	CO, HC, voláteis condensados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fuligem
Todas as biomassas	Óxidos de azoto (NO <sub>x</sub> )
Madeiras urbanas, palha, ervas, culturas energéticas	HCl, SO <sub>2</sub> , KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
Todas as biomassas	Matéria particulada
Biomassas com metais pesados	Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Hg, etc.

Os metais pesados podem estar presentes em concentrações elevadas em alguns combustíveis de madeira urbana e em CDRs (combustíveis derivados de resíduos), especialmente se tiver existido aglomeração ou pintura (Jenkins *et al.*, 1998).

A matéria particulada (PM) inclui fuligem, cinzas, fumos condensados, alcatrão e corresponde a partículas de carvão não completamente oxidadas. Estas partículas constituem núcleos de deposição das cinzas e do alcatrão pelo que podem conter quantidades significativas de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos o que contribui para aumentar o seu impacte ambiental. As partículas com menos de 10 µm, representam um

perigo acrescido, visto que são respiráveis e podem portanto acumular-se nos alvéolos pulmonares (Jenkins *et al.*, 1998).

As emissões de óxidos de azoto e de enxofre resultam da presença destes elementos no combustível utilizado. Como foi referido o principal componente dos óxidos de azoto é o NO e este composto, sob efeito da luz solar reage com os hidrocarbonetos voláteis presentes no ar atmosférico e leva à formação de ozono; este composto é irritante ao nível do sistema respiratório, representa um problema grave em ambientes urbanos, causando também problemas nas plantas. Os óxidos de enxofre também são agentes irritantes e podem ser transportados para as vias respiratórias em combinação com a matéria particulada. Tanto o azoto como o enxofre podem reagir com a água atmosférica dando origem a ácido nítrico e ácido sulfúrico, compostos causadores do fenómeno das chuvas ácidas (Jenkins *et al.*, 1998).

Outro tipo de emissões associadas à combustão são as emissões de produtos sólidos ou seja, as cinzas ou as escórias que restam após a oxidação da fracção orgânica da biomassa. Estes subprodutos sólidos podem constituir emissões poluentes se a biomassa estiver contaminada com compostos inorgânicos que incluam metais pesados ou podem ser constituídas por compostos inorgânicos não tóxicos que podem mesmo ser valorizados como fertilizantes ou reguladores da acidez de solos.

#### **2.1.1.4 Composição elementar das cinzas**

A composição das cinzas de biomassa depende de diversos factores, entre os quais se destacam o tipo de biomassa, o processo de combustão e o tipo de transporte e armazenamento (Vassilev *et al.*, Parte 1, 2013).

Geralmente, os componentes das cinzas de biomassa são silicatos, óxidos hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos ou nitratos (Tabela 2.5). Os elementos presentes nas cinzas podem ser agrupados de acordo com as suas concentrações em maioritários (> 1,0%), minoritários (0,1-1,0 %) e vestigiais (< 0,1 %). Os elementos maioritários (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti) e minoritários (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn) juntamente com o Cl e o S, são responsáveis por um dos principais problemas associados à combustão de biomassa: a formação de depósitos e os consequentes fenómenos de *slagging* e *fouling*, descritos anteriormente (Oberberger *et al.*, 2006).

Embora já tenham sido desenvolvidas diversas metodologias para prever a formação de depósitos (índices teóricos baseados na composição química ou nas temperaturas de fusibilidade das cinzas, índices baseados na composição química da biomassa, utilização de diagramas ternários que contenham os principais óxidos presentes nas cinzas ou avaliação empírica do teor de elementos identificados como problemáticos), não existem ainda ferramentas que forneçam resultados definitivos, dado que a formação de depósitos ou

aglomeração, depende das características dos combustíveis mas também da tecnologia de combustão e de parâmetros operacionais como a razão ar/combustível e o fluxo de alimentação (Teixeira, 2012).

**Tabela 2.5** – Óxidos maioritários presentes nas cinzas (Adaptado de Vassilev *et al.*, 2010).

Biomassa	Composição química das cinzas (% m/m)								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AlO <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Casca de eucalipto	10,04	57,74	9,29	2,35	3,10	10,91	1,12	1,86	0,12
Podas de pinheiro	7,76	44,10	23,32	5,73	2,75	11,33	1,25	0,42	0,17
<i>Arundo donax L.</i>	47,38	2,98	32,16	6,60	0,86	3,29	0,92	0,53	0,11
Casca de arroz	72,20	2,46	12,59	0,98	0,55	2,71	0,50	1,79	0,04
Bagaço de azeitona	32,70	14,50	4,30	2,50	8,40	4,20	6,30	26,20	0,30
Madeira de demolição	36,27	21,36	6,98	5,09	9,67	4,77	7,31	2,83	1,60
Resíduos de mobílias	57,17	13,78	3,74	0,50	12,14	3,25	5,59	2,34	0,50
Turfa	37,53	9,97	1,12	2,75	20,14	2,14	13,83	0,10	0,31
Carvão	54,06	6,57	1,60	0,50	23,18	1,83	6,85	0,82	1,05
Carvão betuminoso	56,14	4,90	1,61	0,22	24,82	1,55	6,68	0,77	1,15

Os problemas causados pelas cinzas têm portanto origem nas reacções entre os seus elementos constituintes, em particular das suas concentrações relativas na biomassa e nas condições de combustão que vão influenciar a extensão destas reacções (Jenkins *et al.*, 1998).

A formação de compostos resultantes da oxidação dos componentes minerais da biomassa não é por si só um problema, dado que os sistemas de combustão estão equipados com dispositivos de remoção das cinzas que operam em contínuo sem necessidade de parar o processo para realizar esta operação. No entanto a formação de cinzas torna-se problemática quando o combustível utilizado apresenta um teor de cinzas tão elevado que a velocidade de formação destes resíduos excede a capacidade de remoção do sistema de combustão o que resulta na necessidade de paragens ocasionais das caldeiras para remoção das cinzas acumuladas. Outra situação indesejável é como já foi referido a formação de componentes da cinza com ponto de fusão inferior à temperatura máxima atingida no interior da caldeira. Nesta situação a cinza funde nos pontos de temperatura muito elevada e solidifica nas zonas menos quentes da caldeira sob a forma de aglomerados rígidos que não são eliminados pelos dispositivos de remoção de cinzas e que obrigam também à interrupção da operação para remover estes depósitos do interior da caldeira (Khan *et al.*, 2009; Vamvuka *et al.*, 2008).

Estas paragens de operação têm consequências económicas e operacionais que os utilizadores de sistemas de combustão pretendem evitar o mais possível pelo que a selecção

de combustíveis que não suscitem estes problemas é uma preocupação constante e é razão para excluir alguns tipos de biomassa desta aplicação energética (Wang *et al.*, 2012).

Por norma, o Ca e o Mg aumentam o ponto de fusão das cinzas, ao passo que os metais alcalinos o diminuem, sendo que o K é a espécie alcalina dominante na maioria dos biocombustíveis sólidos (Jenkins *et al.*, 1998). Cloretos e silicatos também podem diminuir a temperatura de fusão (Oberberger *et al.*, 2006).

Juntamente com o Cl e o S, o Na desempenha um papel importante nos mecanismos de corrosão do equipamento de combustão, bem como cloretos de metais pesados. O Cl é um elemento muito importante na formação de cinzas visto que facilita a mobilidade de muitos compostos inorgânicos, como o K. A formação de depósitos rígidos pode ser acelerada por misturas de metais alcalinos e metais pesados (Oberberger *et al.*, 2006).

Um elevado teor de cinzas e a variabilidade da sua composição química têm como principais consequências um decréscimo significativo no rendimento de combustão e no poder calorífico. Os depósitos causam resistência térmica que implica uma manutenção mais extensiva do equipamento de combustão (García *et al.*, 2012).

### 2.1.3 Processos de densificação da biomassa

Os biocombustíveis sólidos (resíduos agrícolas e florestais, lamas de indústrias e ETARs após secagem, lenha) podem ser utilizados directamente no processo de combustão ou podem ser processados de forma a obter biocombustíveis com características melhoradas a nível material e energético (peletes e briquetes, por exemplo).

Pode classificar-se como biocombustível sólido qualquer tipo de biomassa sólida que possa ser convertida em energia, por processos de conversão termoquímica (pirólise, gasificação e combustão).

O conceito de densificação surge para colmatar alguns problemas inerentes à utilização de biomassa como fonte de combustível, nomeadamente a sua baixa densidade e elevado teor de água que limitam a viabilidade de algumas aplicações. De uma forma geral, para que uma aplicação energética de biomassa seja viável o seu conteúdo energético tem que ser substancialmente superior à energia gasta no seu transporte desde o local de produção até ao local de utilização.

A densificação da biomassa para utilização em combustão apresenta diversas vantagens (Stelte *et al.*, 2011):

- Permite maiores períodos de armazenamento, visto a biomassa densificada ser menos susceptível à degradação biológica por possuir um menor teor de humidade;
- Provoca um aumento da densidade energética;
- Melhora o rendimento térmico elevado tornando o custo por unidade de energia mais baixo;

- Facilita o manuseamento e armazenagem da biomassa;
- Uniformiza as dimensões e reduz o teor de humidade o que favorece uma ignição rápida;
- Reduz a emissão de partículas por melhoramento da eficiência de combustão.

A biomassa densificada pode assumir diversas formas desde o tradicional fardo, a peletes, briquetes, *rodela*s e cubos, como se pode observar na Figura 2.1.



**Figura 2.1-** Tipos de biomassa densificada: A- Briquetes; B- Fardos; C- Rodelas; D- Peletes; E- Cubos.

Peletes e briquetes são as formas mais comuns e mais comercializadas de biomassa densificada. Na Tabela 2.6 encontram-se resumidas as características destes dois tipos de biomassa densificada.

**Tabela 2.6** - Principais características da biomassa densificada em peletes e briquetes  
(Adaptado de Werther et al, 2000).

Características	Peletes	Briquetes
Teor de humidade	10-20%	10-15%
Capacidade máxima de produção	2,5-5 ton/h	1-1,5 ton/h
Consumo energético	80-90 kWh/t	40-50 kWh/t
Preparação da biomassa	Trituração em pequenas partículas	Trituração em partículas maiores
Dimensões finais do produto	Diâmetro: 6-12mm Comprimento: <38mm	Diâmetro: 20-100mm Comprimento: 30-300mm
Sistemas de combustão	Automatizados	Podem ser usados em instalações para toros de madeira
Matéria-Prima	Serradura, desperdícios de madeira, resíduos agrícolas	Serradura, desperdícios de madeira, resíduos agrícolas

A densificação da biomassa aumenta a sua homogeneidade e facilita o seu transporte e armazenamento. Os peletes apresentam uma elevada massa específica aparente assim como um conteúdo energético comparável com o do carvão permitindo uma combustão mais eficaz, e menor emissão de partículas do que a que ocorre na combustão de biomassa não densificada (Kanury, 1994).

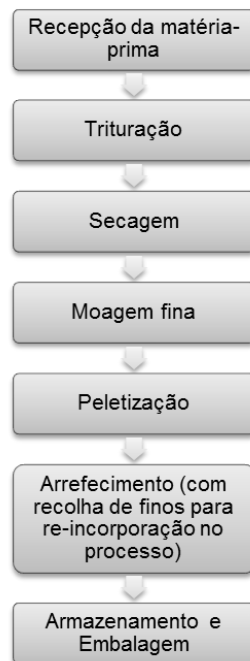
#### 2.1.4 Tecnologia e processo de peletização

O processo de produção de peletes consiste na trituração e compressão da de uma determinada massa de partículas, submetidas a uma determinada pressão e ao aquecimento resultante das forças de atrito; o processo pode ainda ser complementado pela utilização de aditivos e aquecimento suplementar.

Tradicionalmente o fabrico de peletes tem como base a utilização de resíduos da indústria de processamento da madeira e daí a sua designação genérica de peletes de madeira.

O processo de densificação envolve a utilização de uma matriz de aço (axial ou plana) com orifícios com diâmetros que podem ter de 3 a 15mm (de acordo com a norma BS EN 15149-3). No interior da matriz encontram-se rolos (cilindros) e um movimento de rotação destes rolos exerce uma pressão interna que vai forçar a biomassa no interior da matriz a sair pelos orifícios. No exterior da matriz encontram-se lâminas que irão cortar os peletes à saída dos orifícios, com um comprimento pré-definido de acordo com as medidas especificadas na norma (< 38 mm) (Loução, 2008).

A densificação de biomassa para obtenção de peletes tem a sequência de operações que se encontra representada na Figura 2.2.



**Figura 2.2-** Esquema do processo de fabrico de peletes.

O produto final deverá possuir características homogêneas nomeadamente, uma superfície externa lisa e resistente à abrasão, deve ser brilhante e sem fendas para evitar a formação de pó, para facilitar a sua embalagem, transporte e conservação (Loução, 2008).

#### **2.1.2.1 Recolha da biomassa e transporte**

A matéria-prima é transportada para a fábrica por camiões e posteriormente um carregador frontal equipado com uma pá descarrega-a no silo ou deposita-a num armazém ou ao ar-livre (Alakangas *et al.*, 2002).

#### **2.1.2.2 Preparação da fibra**

A matéria-prima deve estar livre de qualquer tipo de material contaminante como pedras, vidro, metal e sujidade. Se a remoção deste tipo de contaminantes não for executada de maneira adequada, podem ocorrer falhas e avarias nos equipamentos, principalmente danos nos rolos de pressão. Além disso se o produto estiver contaminado, as cinzas produzidas na sua combustão aumentam consideravelmente (Alakangas *et al.*, 2002).

#### **2.1.2.3 Pré-tratamentos**

##### *Secagem*

A matéria-prima deve ser sujeita a secagem para diminuir o teor de humidade até um

valor de cerca de 12% (m/m). Durante a peletização, a temperatura e a pressão sobem consideravelmente e o excesso de humidade pode causar problemas (Alakangas *et al.*, 2002):

- Pode ocorrer formação de excesso de vapor que pode provocar a desintegração dos peletes;
- Um baixo teor de humidade é desejável para garantir uma combustão eficiente;
- Se o teor em humidade for excessivamente baixo a superfície e os agentes ligantes dos peletes podem carbonizar durante a peletização, a transferência de calor torna-se inadequada e dificulta todo o processo.

### *Moagem*

Após a secagem, a matéria-prima é triturada, geralmente em moinhos de martelos que pulverizam a biomassa, diminuindo e homogeneizando a sua granulometria, de forma a obter peletes com uma densidade constante. Após esta fase, a matéria-prima chega à máquina peletizadora, através de um sistema de alimentação, que deverá funcionar de modo lento e firme para poder ultrapassar o forte atrito típico do material linho-celulósico (Alakangas *et al.*, 2002).

### *Adição de água: condicionamento com vapor ou explosão a vapor*

A adição de água, na forma de vapor, cobre a superfície das partículas com uma fina camada de líquido, melhorando a capacidade de aglomeração.

No caso da explosão a vapor, o vapor de água tem uma pressão superior à pressão atmosférica pelo que ocorre a saturação da biomassa com vapor de água e quando se dá a descompressão, a saída rápida do vapor de água provoca a desintegração parcial do substrato o que lhe confere uma maior compressibilidade.

No geral, os pré-tratamentos com vapor de água ajudam à libertação de agentes ligantes presentes na biomassa (como o amido, as proteínas e a lenhina, um aglutinante natural das fibras de madeira) (Alakangas *et al.*, 2002).

#### **2.1.2.4 Peletização**

Antes do processo de prensagem a matéria-prima deve passar por um filtro que permite a separação das partículas de acordo com o tamanho. As partículas com dimensões maiores são reencaminhadas para a etapa de moagem e as que são aceitáveis prosseguem para a peletizadora (Alakangas *et al.*, 2002).

Existem vários tipos de máquinas peletizadoras, no entanto todos apresentam componentes comuns:



- Sistema de alimentação: consiste num parafuso sem fim que transporta de forma contínua a matéria-prima para a câmara de mistura;
- Câmara de mistura: local onde a matéria-prima é combinada com aditivos, lubrificantes e aglutinantes.
- Matriz e rolos de pressão: após a passagem pela câmara de mistura, a matéria é submetida a uma pressão mecânica através de rolos que se encontram dentro da matriz.
- Máquina principal: podemos ter uma máquina peletizadora de matriz plana, na qual os rolos se encontram à superfície podendo existir entre 1 a 6 rolos e onde a alimentação é efectuada através da força da gravidade. Ou pode tratar-se de uma máquina peletizadora com matriz do tipo anel. Neste caso se a máquina possuir um rolo a matéria entra no mesmo através da força da gravidade. No caso de dois ou três rolos de pressão (0 máximo de rolos existentes neste tipo de máquinas) a alimentação é efectuada através de movimento centrífugo sendo a matéria dirigida aos rolos.

Os peletes são cortados através de um sistema de facas no exterior da matriz, caindo na bandeja de remoção (ou no chão), sendo recolhidos de seguida.

#### **2.1.2.5 Arrefecimento**

É um passo muito importante na produção de peletes porque o vapor formado durante a densificação condensa e os agentes agregadores em particular a lenhina, solidificam contribuindo para a preservação da forma e propriedades mecânicas dos peletes. No final do processo são novamente recolhidas as partículas finas que escaparam à densificação, sendo reintroduzidas no início do processo (Alakangas *et al.*, 2002).

Após a produção dos peletes, estes podem ser embalados em sacos de pequena ou grande dimensão (*big bags*), distribuídos a granel para a indústria, setor do comércio ou ainda directamente ao consumidor.

Para que a rede de distribuição e transporte dos peletes seja sustentável deve ter em conta a distância entre a unidade de produção e os locais de consumo uma vez que o consumo de combustível e as emissões de gases associadas ao transporte dos peletes aumentam com a distância (Alakangas *et al.*, 2002).

#### **2.1.5 Produção de peletes a nível nacional, europeu e mundial**

A produção industrial de peletes teve início nos Estados Unidos da América durante a crise do petróleo nos anos 70 e nesse período estes biocombustíveis tornaram-se uma das

alternativas à utilização de petróleo. No entanto, quando o preço do petróleo baixou, o consumo de peletes também baixou pois o seu preço deixou de ser tão competitivo.

A utilização de peletes de madeira na Europa iniciou-se em países ricos em áreas florestais e produtores de madeira serrada, como a Suécia. A partir da década de 90, a produção de *peletes* aumentou de novo, uma vez que alguns países incentivaram o seu consumo, através de incentivos fiscais, como medida contra o aquecimento global e a dependência energética (Olsson *et al*, 2011).

Na Áustria, Alemanha e Itália, os peletes são maioritariamente utilizados em aplicações residenciais, como caldeiras e fornos, enquanto na Bélgica e Holanda o consumo de *peletes* é dominante em centrais de larga escala, particularmente em co-combustão com carvão. Na Suécia o maior consumo de peletes ocorre a nível do aquecimento municipal e da cogeração, embora o consumo residencial tenha vindo progressivamente a aumentar (chegando a 40% do mercado total) (Olsson *et al*, 2011).

Hoje em dia a Europa é considerada o maior produtor e consumidor de peletes a nível mundial. Em 2010, o consumo de peletes estimado foi superior a 9 milhões de toneladas, sendo a Suécia, Alemanha, Dinamarca, Áustria e Itália os maiores consumidores europeus. A Suécia foi o maior consumidor, com 2,2 milhões de toneladas consumidas, tendo que importar cerca de 400 mil toneladas. A Alemanha apresenta-se, em 2010, como o maior produtor com 1,75 milhões de toneladas de peletes produzidas e em toda a Europa existem mais de 450 empresas produtoras de peletes (PelCert Project, 2012).

Os maiores exportadores de peletes são as repúblicas do Báltico, a Finlândia, a Rússia, a Polónia, o Canadá e os Estados Unidos da América. O Canadá estima que cerca de 60% da sua produção seja utilizada em centrais termoeléctricas europeias. A Rússia com os seus 880 milhões de hectares de floresta possui um enorme potencial produtivo de peletes (PelCert Project, 2012).

A volatilidade e aumento do preço dos combustíveis fósseis irá eventualmente reforçar o consumo de peletes em países onde este combustível sólido ainda não se encontra bem divulgado.

Desde 2005 foram instaladas em Portugal, capacidades significativas de produção de peletes. Centrais de produção de grandes dimensões foram comissionadas em 2008, aumentando a capacidade total para cerca de 400 000 toneladas (ANPEB, 2013).

Durante o ano de 2012 foram produzidos, em Portugal, aproximadamente 690 000 toneladas de peletes. O consumo interno de peletes sofreu um aumento significativo de 41% em relação a 2011 com 73 000 toneladas consumidas. A capacidade instalada em 2012, supondo uma produção contínua de 24 horas e 365 dias por ano é de 904 000 toneladas. Porém, com a introdução prevista de 3 a 5 novas unidades de produção durante o ano de 2013, com capacidade instalada estimada de 400 000 toneladas, Portugal terá capacidade para produzir até 1 240 000 t/ano (ANPEB, 2013).

São gerados, em média, 40 postos de trabalho directos por cada 100 000 toneladas de peletes produzidos, perfazendo cerca de 300 postos de trabalho a nível nacional, um investimento total na ordem dos 105 milhões de euros e um volume de vendas anual a rondar os 100 milhões de euros.

O consumo actual de peletes em Portugal representa 10% da produção nacional total. Devido ao clima temperado, as necessidades de aquecimento em Portugal são muito inferiores às necessidades nos países onde existe um mercado mais desenvolvido, como a Alemanha, Áustria, países escandinavos e consequentemente a procura é muito menor. A utilização deste biocombustível tem sido mínima, basicamente devido à falta de informação e familiarização relativamente às vantagens da sua utilização (ANPEB, 2013).

### **2.1.6 Características técnicas dos peletes**

De forma análoga a outros combustíveis disponíveis no mercado, os peletes também são abrangidos por requisitos mínimos para serem comercializados. Anteriormente na Europa eram poucos os países com normas específicas para os biocombustíveis sólidos. Apenas a Áustria, a Suécia e a Alemanha possuíam normas internas nesse sentido.

A inexistência de normas generalizadas para todos os países europeus produtores de peletes, constituía um constrangimento no mercado, devido à variabilidade das características dos peletes. Estes constrangimentos levaram à criação da primeira norma europeia de certificação de biocombustíveis sólidos, a BS EN 14961:2010 “Biocombustíveis sólidos. Especificações e classes do combustível”, tratando-se de uma norma multipartida, constituída por seis outras normas, na qual as partes 2 e 6 são específicas para peletes (Mendes, 2011).

As propriedades básicas dos peletes como o teor de humidade, a densidade aparente e a durabilidade mecânica dependem tanto da composição da matéria-prima como do processo de peletização e os valores ideais para estas propriedades encontram-se descritos nesta norma. A BS EN 14961-1 inclui os padrões para uso geral de peletes de diferentes matérias-primas (ver Tabela 2.7), a EN 14961-2 para peletes de madeira para uso não industrial e a EN 14962-6 para peletes de outros materiais que não madeira para uso não industrial. Por uso não industrial entende-se o uso em aplicações de pequenas dimensões, como por exemplo, o sector residencial, comercial e público (Alakangas, 2009).

A EN 14961-2 divide ainda estes biocombustíveis em 3 categorias: os peletes de classe A1 são aqueles cuja matéria-prima é madeira virgem ou resíduos de madeira sem tratamento químico, pobres em cinzas, azoto e cloro. Os peletes com teor de cinzas, azoto e cloro ligeiramente superiores já correspondem à classe A2. Na classe B também é permitida a inclusão de produtos lenhosos com tratamento químico ou em fim de vida (reciclados), mas os valores limite para os metais pesados são bastante rigorosos (EPC, 2013).

Assim sendo, existe uma diferença em termos de padrões de qualidade para utilização

doméstica e para utilização industrial. Para uso no sector doméstico, os padrões de qualidade são consideravelmente mais restritos, isto porque, ao contrário dos equipamentos industriais, os equipamentos domésticos não possuem sistemas avançados de limpeza, controlo da combustão e tratamento de gases de exaustão e, por norma não são manuseados por profissionais (García-Maraver *et al*, 2011).

**Tabela 2. 7** - Especificações normativas para peletes, de acordo com a norma BS EN 14961-1:2010 (Adaptado de García-Maraver *et al*, 2011).

Parâmetro	Unidades	Classificação	Norma de ensaio
Dimensões (diâmetro e comprimento)	mm	D06: $D \leq 6 \pm 0,5$ e $L \leq 5D$	EN 16217
		D08: $D \leq 8 \pm 0,5$ e $L \leq 4D$	
		D10: $D \leq 10 \pm 0,5$ e $L \leq 4D$	
		D12: $D \leq 12 \pm 0,5$ e $L \leq 4D$	
		D15: $D \leq 15 \pm 0,5$ e $L \leq 4D$	
Teor de humidade	% bh	M10: $\leq 10$	EN 14774-1
		M15: $\leq 15$	
		M20: $\leq 20$	
Teor de cinzas	% bs	A0,7: $\leq 0,7$	EN 14775
		A1,5: $\leq 1,5$	
		A3,0: $\leq 3,0$	
		A6,0: $\leq 6,0$	
		A6,0+: $> 6,0$	
N	%	N0,3: $\leq 0,3$	EN 15104
		N0,5: $\leq 0,5$	
		N1,0: $\leq 1,0$	
		N3,0: $\leq 3,0$	
		N3,0+: $> 3,0$	
S	%	S0,05: $\leq 0,05$	EN 15289
		S0,08: $\leq 0,08$	
		S0,1: $\leq 0,1$	
		S0,2+: $> 0,2$	
Cl	%	CL0,03: $\leq 0,03$	EN 15289
		CL0,07: $\leq 0,07$	
		CL0,1: $\leq 0,1$	
		CL0,1+: $> 0,1$	
Durabilidade mecânica	%	DU97,5: $\geq 97,5$	EN 15210-1
		DU95,0: $\geq 95,0$	
		DU90,0: $\geq 90,0$	
Teor de finos	% <3,15 mm	F1,0: $\leq 1,0$	EN 15210-1
		F2,0: $\leq 2,0$	
		F2,0+: $> 2,0$	
Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>	$\geq 600$	EN 15013
Poder calorífico	MJ/kg	16,0-19,0	EN 14918

As dimensões dos peletes são um aspecto muito importante, visto que os sistemas de admissão das caldeiras são projectados e concebidos com base nos valores presentes nas

normas, sendo que peletes com valores superiores aos normalizados podem causar problemas de alimentação (Mendes, 2011). O desenvolvimento de sistemas de aquecimento com alimentação automática da biomassa só foi possível graças à uniformização deste biocombustível, em termos de tamanho e forma (Oberberger *et al.*, 2004).

A densidade aparente de um sólido granulado refere-se à massa média desse sólido que ocupa um determinado volume total, incluindo os espaços vazios entre os granulados. Uma densidade aparente baixa tem um efeito negativo na densidade energética dos peletes e portanto afecta os seus custos de transporte e a sua capacidade de armazenamento. Este parâmetro é determinado através da relação entre o peso de uma amostra e o seu volume e varia entre 520-650 kg/m<sup>3</sup> (Mendes, 2011; Oberberger *et al.*, 2004).

A durabilidade dos peletes define-se pela sua resistência à degradação mecânica resultante de choques ou abrasão durante os processos de manuseamento e transporte. Este parâmetro tem grande influência na formação de finos, pelo que peletes com baixa durabilidade têm tendência a gerar grandes quantidades de finos durante estas operações. Teores de finos elevados causam falhas nos sistemas de alimentação e contribuem para uma maior emissão de pó durante a combustão. O teor de humidade também interfere com a durabilidade, sendo recomendável que os peletes sejam armazenados em locais secos (Mendes, 2011; Oberberger *et al.*, 2004).

### 2.1.7 Diversificação da matéria-prima utilizada na formulação de peletes

Teoricamente, os peletes podem ser produzidos a partir de diversas matérias-primas, desde que se assegure a sua qualidade através das normas de controlo de qualidade e caracterização dos peletes estabelecidas e vigentes no país produtor.

A maioria dos peletes produzidos mundialmente tem como base o pinho (Silva, 2011). Em Portugal existe já uma grande experiência na produção de peletes de madeira, especialmente no que toca a espécies indígenas, como diversos tipos de pinho (*Pinus pinaster* e *Pinus pinea*), eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e choupo (*Populus spp.*), mas também no que toca à utilização de materiais não lenhosos como a esteva (*Cistus ladanifer*), a carqueja (*Ulex europaeus*), fetos (*Pteridium aquilium*) e silvado (*Rubus ulmifolius*) (Nunes *et al.*, 2013).

Além da biomassa florestal, os resíduos da indústria de processamento da madeira e os resíduos agrícolas e agroindustriais são também fontes de matéria-prima para a produção de peletes em Portugal (Monteiro *et al.*, 2012).

A crescente procura deste biocombustível e a consciencialização acerca dos efeitos positivos da utilização de biomassa enquanto combustível, tanto do ponto de vista económico

como ambiental fazem com que exista uma necessidade de alargamento do espectro de matérias-primas utilizadas na produção de peletes.

Existem inúmeros estudos acerca de diferentes biomassas utilizadas na formulação de peletes como por exemplo culturas energéticas de crescimento rápido (*Mischantus giganteus*) ou resíduos agrícolas (bagaço de azeitona ou outros resíduos da produção alimentar).

Outra forma de diversificar as matérias-primas utilizadas na produção de peletes é a mistura de madeira com biomassas não lenhosas e resíduos (por exemplo, madeira de pinho misturada com podas, cascas de frutos secos ou carvão).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são também uma fonte energética promissora a nível da peletização visto que mais de metade da composição dos RSU é atribuída a material orgânico. Estes resíduos incluem subprodutos diversos gerados a nível da sociedade e incluem materiais de embalagem, mobiliários, vestuário, garrafas, resíduos alimentares, papéis, baterias, entre outros. De acordo com as estimativas do *Global Waste Management Market Report* de 2007, a quantidade total de RSU a nível mundial chegou a 2,02 mil milhões de toneladas em 2006 e trata-se de um valor crescente directamente relacionado com as melhorias de qualidade de vida e aumento populacional (Zhou *et al*, 2013).

Seguidamente apresenta-se uma revisão bibliográfica no âmbito da diversificação de material utilizado na produção de peletes:

Miranda e colaboradores estudaram a aplicabilidade dos subprodutos da produção do azeite, nomeadamente do bagaço de azeitona, na produção de peletes. Estes autores prepararam peletes a partir de misturas de bagaço de azeitona seco e de biomassa de carvalho negral com incorporação de bagaço de azeitona de 0 %, 25 %, 50 %, 75 % e 100 % em massa e analisaram as características energéticas, propriedades de densificação e comportamento em combustão dos peletes produzidos. Estes peletes apresentaram teores de humidade entre 4,70 % e 6,86 %. Quanto às propriedades físico-químicas e mecânicas verificou-se que a adição de bagaço de azeitona contribuiu para uma maior eficácia na compressão do pelete aumentando a sua densidade mas afectou negativamente a sua durabilidade mecânica. As dimensões dos peletes não variaram significativamente para nenhuma das amostras.

Relativamente à combustão, as emissões aumentam com a incorporação de bagaço de azeitona, recomendando-se portanto que não se utilizem misturas com mais de 50% deste resíduo (Miranda *et al.*, 2012). Nunes e colaboradores estudaram a produção de peletes a partir de resíduos da indústria da cortiça e demonstraram que os peletes de cortiça têm um poder calorífico elevado (20,64MJ/kg) quando comparados com peletes produzidos a partir de outras biomassas e um de teor de cinzas 3% bs.

As propriedades da cortiça peletizada demonstraram que esta é adequada para aplicações energéticas, devido à sua homogeneidade, baixo teor de humidade (< 8%), elevada densidade (cerca de 750 kg/m<sup>3</sup>) e boa durabilidade (92,3-97,5 %), que permitem um melhor controlo do processo de combustão. Dada a presença de um teor elevado de suberina nos resíduos de

cortiça, não existe a necessidade de adicionar ligantes ou outros aditivos para a produção de peletes (Nunes *et al.*, 2013).

A análise de algumas propriedades de peletes produzidos a partir de resíduos industriais de tomate (peles e sementes) foi realizada por Ruiz Celma e colaboradores. Os poderes caloríficos das amostras utilizadas na produção dos peletes foram da ordem dos 27MJ/kg e este valor manteve-se nos peletes produzidos. O poder calorífico relativamente elevado destes peletes pode ter origem na quantidade de lípidos presente na matéria-prima, particularmente nas sementes de tomate (21%). A densidade energética dos peletes foi calculada a partir do poder calorífico inferior e da densidade ( $350 \text{ kg/m}^3$ ) e obtiveram-se valores entre 4,45 e 8 GJ/m<sup>3</sup>, ou seja, apesar de possuírem uma densidade baixa comparativamente a peletes de outras biomassas (normalmente na ordem dos 650-700 kg/m<sup>3</sup>), a sua densidade energética é significativa. A durabilidade dos peletes de resíduos de tomate aumentou com o teor de humidade, até um máximo de 91,2 % com 9,09 % de teor de humidade; a partir desse valor, pequenos incrementos no teor de humidade levaram a uma redução vincada na durabilidade para 72,7 % (Ruiz Celma *et al.*, 2012).

Mani e colaboradores determinaram as propriedades mecânicas de peletes de palhas de trigo, milho, cevada e da gramínea *Panicum virgatum*, produzidos com diferentes forças compressivas. As amostras de biomassa foram comprimidas com 5 níveis de força diferentes, 3 tamanhos de partículas e 2 níveis de teor de humidade para estabelecer dados de compressão e relaxamento. As dimensões e a massa das amostras comprimidas foram medidas para calcular a densidade dos peletes. Os peletes de palha de milho apresentaram a densidade mais elevada a baixa pressão durante a compressão. A força compressiva, a dimensão das partículas e o teor de humidade afectaram significativamente a densidade dos peletes de palha de cevada, palha de milho e de *P. virgatum* e em menor proporção os peletes de palha de trigo. Em termos dos dados de relaxação, os peletes de palha de cevada demonstraram ter uma maior rigidez (Mani *et al.*, 2006).

A influência da incorporação de bagaço de uva nos parâmetros de qualidade de peletes de carvalho foi avaliada numa gama de incorporação de 0 % a 100 %. Alguns dos parâmetros analisados apresentam valores irregulares, como o teor de cinzas, o azoto e a durabilidade mecânica. Diminuindo a percentagem de bagaço de uva nos peletes estes parâmetros melhoram sem deteriorar as propriedades térmicas. Os resultados obtidos por este grupo indicam que, as amostras com o melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas e energéticas são compostas por 50% de cada tipo de biomassa. Relativamente às emissões de NO e SO<sub>2</sub> durante a combustão, que estão geralmente relacionadas com diferenças na composição química (N e S) das misturas utilizadas, verificou-se que o aumento do teor de bagaço de uva não influenciou estas emissões, na gama de temperaturas estudada. Conclui-se portanto que o

bagaço de uva apresenta boas características térmicas, mecânicas e do seu comportamento em combustão quando incorporado em peletes de madeira até uma percentagem de 50% (Miranda *et al.*, 2011).

Liu e colaboradores determinaram as propriedades de peletes produzidos a partir de bambu e palha de arroz, visto serem resíduos que se produzem em grandes quantidades na China. Os peletes foram preparados com diferentes razões de mistura bambu: palha de arroz e verificou-se que a densidade dos peletes aumenta com o aumento do teor de palha de arroz nas misturas. A durabilidade mecânica também aumenta com o aumento do teor de palha de arroz nas misturas, atingindo um valor máximo de 99,03 % e o teor mínimo de finos foi de 0,26 %. Relativamente ao poder calorífico, ocorreram variações significativas nas misturas e não foi preenchido o requisito imposto pela norma DIN 51731 de se atingir um poder calorífico superior a 17500 kJ/kg (Liu *et al.*, 2013).

As propriedades de peletes compostos por acácia (*Acacia dealbata*) e cascas de avelã foi avaliada e concluiu-se que estes materiais permitem obter peletes adequados para utilização industrial, apresentando valores de durabilidade mecânica superiores a 90 %, não atingindo no entanto, o valor de durabilidade mecânica necessário para utilização doméstica (97,5 %). Todos os peletes industriais que foram produzidos neste trabalho apresentaram teores de humidade abaixo do valor estabelecido (10 %), em base húmida (Silva, 2011),

De acordo com Zhou e colaboradores (Zhou *et al.*, 2013), a fracção combustível dos RSU, também designada CDR (Combustíveis Derivados de Resíduos), pode apresentar poderes caloríficos na ordem dos 4000-6000 kcal/kg. Estes autores caracterizaram peletes produzidos a partir de CDRs, e compararam-nos com peletes de palha de trigo. Verificou-se que os peletes de CDR apresentaram teor de humidade e teores de azoto e de oxigénio inferiores aos de palha de trigo. Os peletes de CDRs apresentaram uma densidade 472 kg/m<sup>3</sup> mas um poder calorífico foi de 26,704 MJ/kg provavelmente devido à presença de componentes não celulósicos dos CDRs que lhes conferem um teor de carbono superior; por outro lado o teor de cinzas apresentou um valor de 6 % bs um valor elevado segundo a norma EN 14775.

Ferreira e colaboradores testaram a produção de peletes a partir de misturas de resíduos industriais e biomassa, numa unidade industrial à escala piloto. Os resíduos utilizados foram seleccionados de acordo com a sua relevância no panorama industrial da região Norte de Portugal: moldes poliméricos (provenientes da indústria da embalagem), pó de pintura (da indústria mobiliária), *fluff* de pneus, molde (da indústria electrónica), resíduos da indústria do vestuário e do calçado e a sua incorporação em peletes de pinho foi testada numa percentagem de 10 %. Verificou-se que a adição de resíduos industriais aos peletes aumentou



o consumo energético do processo produtivo, o que pode contrabalançar as vantagens da utilização de resíduos como por exemplo a redução do preço da matéria-prima. O teor de finos nos peletes com resíduos industriais aumentou relativamente aos peletes de referência (100 % serradura de pinho) sobretudo quando se utilizaram resíduos da indústria do calçado, têxteis e o *fluff* (mistura de polímeros resultante do desmanche de veículos em fim de vida). Também a densidade foi negativamente afectada pela adição dos resíduos mas o teor de humidade foi considerado aceitável para a combustão (com valores abaixo dos 15 % para todos os peletes de materiais incorporados) e os poderes caloríficos inferiores não variaram de forma significativa, sendo que os valores mais elevados se obtiveram nos peletes com incorporação de plástico e de *fluff* (19400 kJ/kg e 17500 kJ/kg, respectivamente).

Também foi realizada a caracterização dos gases de exaustão, sendo que a maioria dos peletes testados obedecem aos limites legais em termos de concentração de metais pesados (8 mg/Nm<sup>3</sup>). Relativamente às emissões de CO, os peletes com incorporação de resíduos da indústria do calçado, têxteis e plásticos produziram emissões acima do limite legal (1000 mg/Nm<sup>3</sup>), 1568 mg/Nm<sup>3</sup>, 1780 mg/Nm<sup>3</sup> e 2216 mg/Nm<sup>3</sup>, respectivamente. As emissões de NO<sub>x</sub> encontram-se, para todas as amostras, dentro dos limites legais (1500 mg/Nm<sup>3</sup>).

A caracterização das cinzas de combustão também foi realizada, detectando-se a formação de óxido de crómio (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), particularmente no caso dos peletes com resíduos da indústria do calçado (cerca de 18,7%) e a formação de óxidos de sílica (SiO<sub>2</sub>) sobretudo a partir dos peletes com incorporação de moldes poliméricos (Ferreira *et al.*, 2009)

## 2.2 Objectivos do trabalho

Neste capítulo apresentam-se os resultados centrais desta dissertação estruturados de acordo com dois objectivos principais:

1. A avaliação do potencial de valorização energética de diferentes tipos de biomassa linho-celulósica residual em unidades de combustão.
2. A produção de peletes com incorporação de algumas das amostras de biomassa estudadas, análise das suas características físico-químicas e mecânicas e avaliação das emissões gasosas após a sua combustão.

Em concreto, efectuou-se a caracterização de 32 amostras de biomassa quanto à sua composição aproximada, elemental e termogravimétrica; foi ainda realizada a medição e a estimativa do poder calorífico superior e foi determinada a composição das cinzas.

Produziram-se oito tipos de peletes com diferentes formulações e estes foram submetidos a análise aproximada e elemental, caracterização dos parâmetros de qualidade e ensaios de combustão incluindo a monitorização e caracterização das emissões gasosas.

## 2.3 Metodologia

### 2.3.1 Caracterização das amostras de biomassa

#### 2.3.1.1 Identificação e codificação das amostras

As amostras de biomassa foram codificadas sequencialmente e agrupadas em 5 conjuntos de acordo com a sua natureza e a sua origem (Tabela 2.8).

**Tabela 2.8** - Codificação das amostras de biomassa em estudo.

Tipo de resíduo	Código	Designação	Origem	Data de recepção
<b>Resíduos industriais</b>	A1	CDRs agroindustriais/urbanos	CITRI	09/12/13
	A2	Pó de pinho	IKEA	09/12/13
	A3	Pó e lascas de pinho	IKEA	09/12/13
	A4	Pó de cortiça	AMORIM	09/12/13
	A5	CDRs agroindustriais	RENASCIMENTO Lda.	18/11/13
<b>Resíduos Florestais</b>	A6	Limpeza e poda de pinheiros	ABASTENO Lda.	09/12/13
	A7	Esteva ( <i>Cistus ladanifer</i> )	P.F.A.	09/12/13
	A8	Rama de eucalipto ( <i>Eucalyptus globulus</i> )	P.F.A.	09/12/13
	A9	Madeira de acácia ( <i>Acacia dealbata</i> )	P.F.A.	09/12/13
<b>Resíduos Agroindustriais</b>	A10	Bagaço de azeitona (2014)	OLICER	28/02/14
	A11	Bagaço de azeitona (2012)	OLICER	28/02/14
	A12	Engaço de uva	CMC Biomassa Lda	09/04/14
<b>Resíduos Hortofrutícolas</b>	A13	Macieira ( <i>Malus domestica</i> )	COOPERFRUTAS	19/03/14
	A14	Pereira ( <i>Pyrus communi</i> )	COOPERFRUTAS	19/03/14
	A15	Pessegueiro ( <i>Prunus persica</i> )	COOPERFRUTAS	19/03/14
	A16	Ameixeira ( <i>Prunus domestica</i> )	COOPERFRUTAS	19/03/14
<b>Resíduos urbanos linho-celulósicos</b>	A17	Cana ( <i>Arundo donax</i> L.)	C.M. Almada	19/03/14
	A18	Palmeira ( <i>Phoenix</i> L.)	FCT-UNL	20/05/2014
	A19	<i>Sophora japonica</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A20	<i>Tipuana speciosa</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A21	<i>Prunus cerasifera</i> var <i>pissardii</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A22	<i>Melia azedarach</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A23	<i>Celtis australis</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A24	<i>Pinus pinea</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A25	<i>Fraxinus angustifolia</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A26	<i>Grevillea robusta</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A27	<i>Betula celtiberica</i>	C.M. Almada	12/05/14

Tabela 2.8 continuação

	A28	<i>Platanus x hybrida</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A29	<i>Olea europaea</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A30	<i>Eucalyptus globulus</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A31	<i>Casuarina equisetifolia</i>	C.M. Almada	12/05/14
	A32	<i>Acer negundo</i>	C.M. Almada	12/05/14

### 2.3.1.2 Análise aproximada

As amostras foram submetidas a moagem (moinho de café, Delonghi) e a crivagem até um diâmetro de partícula inferior a 500 µm. Todos os ensaios de análise aproximada foram realizados em triplicado.

#### 2.3.1.2.1 Determinação do teor de humidade

A determinação do teor de humidade foi realizada de acordo com a norma BS EN 14474-2:2009. Em primeiro lugar, secaram-se as caixas de Petri a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 1h na estufa (Memmert, tipo U-30, 220 V, 50/60 Hz, 1400 W,  $T_{\text{máx}} = 220^\circ\text{C}$ ). Após retirar e deixar arrefecer as caixas de Petri à temperatura ambiente em exsiccador, estas foram pesadas ( $m_1$ ) numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S,  $d=0,1$  mg). Em cada uma foram colocadas aproximadamente 10 g de amostra, pesando-se o conjunto caixa de Petri + amostra ( $m_2$ ). As amostras foram então colocadas na estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 12h. Após esse período, foram retiradas da estufa, arrefecidas até à temperatura ambiente em exsiccador e posteriormente pesadas ( $m_3$ ). Considera-se o protocolo terminado quando se atinge massa constante.

A humidade, M (%) define-se através da Equação 2.1:

$$M(\%) = \left( \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

#### 2.3.1.2.2 Determinação do teor de matéria volátil

O teor de matéria volátil de cada amostra foi determinado com base no procedimento da norma BS EN 15148:2009. O teor em matéria volátil foi determinado numa mufla (Nabertherm) à temperatura de  $900 \pm 10^\circ\text{C}$ , numa atmosfera pobre em oxigénio. Primeiramente realizou-se a calcinação dos cadinhos de porcelana e respectivas tampas na mufla à temperatura acima referida durante 7 min, para remover qualquer contaminante orgânico. De seguida, os cadinhos com tampa foram arrefecidos até à temperatura ambiente e pesados ( $m_4$ ) na balança analítica. A cada cadinho foi adicionada aproximadamente 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho + tampa + amostra ( $m_5$ ). Seguidamente colocou-se o conjunto na mufla, à mesma temperatura

de calcinação, durante 7 minutos. O conjunto foi pesado ( $m_6$ ) após arrefecer até à temperatura ambiente.

A Equação 2.2 permite calcular o teor de matéria volátil presente na amostra, MV (%):

$$MV(\%) = \left( \frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

#### 2.3.1.2.3 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinza em cada amostra foi determinado com base numa adaptação do procedimento da norma BS EN 14775:2009.

O teor em cinzas das amostras foi determinado através da combustão completa na mufla à temperatura de  $550 \pm 10$  °C, com a presença de oxigénio do ar em excesso relativamente à necessidade estequiométrica.

O primeiro passo consistiu na calcinação dos cadinhos de porcelana a  $550 \pm 10$ °C, durante 60 minutos. Estes foram retirados da mufla, arrefecidos até temperatura ambiente e pesados ( $m_7$ ) na balança analítica. A cada cadinho adicionou-se cerca de 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho + amostra ( $m_8$ ). Posteriormente, as amostras foram incineradas na mufla a  $550 \pm 10$  °C durante 120 minutos.

Após este período de tempo, os cadinhos foram retirados da mufla, sendo arrefecidos até temperatura ambiente e posteriormente pesados ( $m_9$ ). Em caso de combustão incompleta, as cinzas apresentaram material orgânico associado, e uma cor cinza escuro em alguns pontos; nesse caso repetiu-se o aquecimento a 550 °C durante períodos de uma 1h e os passos subsequentes até que as cinzas apresentassem uma tonalidade branca, ou até atingirem massa constante.

O teor de cinzas A (%) nas amostras está definido na Equação 2.3:

$$A(\%) = \left( \frac{m_9 - m_7}{m_8 - m_7} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

#### 2.3.1.2.4 Determinação do teor de carbono fixo

A determinação do teor em carbono fixo, CF (%), foi feita por diferença entre 100% e a soma dos teores, em %, de cinza (A (%)) e matéria volátil (MV (%)) (Viana *et al.*, 2012)). Esta relação está discriminada na Equação 2.4.

$$CF(\%) = 100 - (A(\%) + MV(\%)) \quad (2.4)$$

#### 2.3.1.2.5 Conversão para a base seca (% bs)

A conversão dos teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas para uma base seca foi realizada através das Equações 2.5., 2.6. e 2.7.

$$MV(\% bs) = MV(\%) \times \frac{100 - M(\%)}{100} \quad (2.5)$$

$$CF(\% bs) = CF(\%) \times \frac{100 - M(\%)}{100} \quad (2.6)$$

$$A(\% bs) = A(\%) \times \frac{100 - M(\%)}{100} \quad (2.7)$$

### **2.3.1.3 Análise Elementar**

A determinação dos teores de azoto (N), carbono (C), hidrogénio (H) e enxofre (S), presentes em cada amostra foi efectuada utilizando um analisador elementar Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 112 CHNS series. Em cada análise utilizaram-se 3 mg de amostra homogeneizada e todas as amostras foram analisadas em duplicado.

As médias e desvios-padrão dos teores de N, C, H e S foram expressos em % de massa.

O teor de oxigénio (O) é calculada por diferença, através da Equação 2.8:

$$O(\%) = 100 - N(\%) - C(\%) - H(\%) - S(\%) \quad (2.8)$$

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

### **2.3.1.4 Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica das amostras A3, A8, A11, A17 e A29 foi realizada no Laboratório de Análises Químicas da TecMinho - Universidade do Minho, Campus de Azurém. Cerca de  $5 \pm 1$  mg de amostra foram colocadas nos cadinhos de alumina do analisador termogravimétrico (TA Instruments, SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA). As experiências foram conduzidas com um caudal de 100 mL/min de ar, até 750 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

### **2.3.1.5. Determinação da composição mineral das cinzas**

#### **2.3.1.5.1 Digestão das amostras**

Transferiram-se cerca de 3 g de cinza de cada amostra para frascos de polipropileno (SCP Science, DigiTUBE). Adicionaram-se 5 mL de ácido nítrico (Panreac,  $\text{HNO}_3$ , 65% PA-ISO) e deixou-se reagir durante alguns minutos. Os frascos foram tapados mas de forma a não impedir a saída de vapores e colocados no digestor (SCP Science, DigiPREP MS) equipado com bomba de vácuo (SCP Science, DigiVAC), onde foram aquecidos até 90 °C durante 60 min. Após 60 min, retiraram-se os frascos e foram deixados a arrefecer até temperatura ambiente na *hotte*. Após arrefecimento, adicionaram-se 5 mL de peróxido de hidrogénio (Panreac,  $\text{H}_2\text{O}_2$  33% p/v, 110 vol., estabilizado QP) a cada frasco, deixou-se reagir durante alguns minutos e repetiu-se o aquecimento em digestor à temperatura de 90 °C durante 60 min.

Posteriormente as amostras foram arrefecidas até à temperatura ambiente, filtradas para balões volumétricos de 100 mL e o volume foi aferido com  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q. As soluções foram homogeneizadas e transferidas para frascos de polietileno opacos, onde ficaram armazenadas até se proceder à sua análise.

#### **2.3.1.5.2 Espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS)**

A determinação dos teores dos metais Fe, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Na, K, Ca, Mg e Al nas soluções digeridas foi realizada por espectroscopia de absorção atômica de chama.

Utilizou-se um espectrómetro de absorção atômica (EAA Solaar M Series/Unicam Solaar System Spectrometer) equipado com um sistema de alimentação de gases (ar, acetileno e protóxido de azoto) e um sistema de exaustão apropriado. Colocaram-se as lâmpadas de cátodo oco dos elementos a dosear e utilizaram-se os métodos analíticos definidos na biblioteca do aparelho para cada elemento. As condições utilizadas na análise dos diferentes metais doseados por espectrometria de absorção atômica apresentam-se na Tabela 2.9.

A calibração para cada metal foi realizada aspirando cada conjunto de soluções-padrão de calibração e o branco de calibração ( $\text{HNO}_3$  6,5% (V/V), preparado a partir da solução de  $\text{HNO}_3$  65% PA-ISO da Panreac) e as curvas de calibração foram construídas representando a absorvância em função da concentração das soluções-padrão.

Cada leitura de amostra foi intercalada com aspiração de  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q e a calibração inicial foi testada de 4 em 4 amostras, para garantir que se mantinha válida. Realizou-se uma nova calibração sempre que os desvios relativamente à calibração inicial foram superiores a 10% em valor absoluto. Todas as determinações foram realizadas em triplicado.

**Tabela 2 9** - Condições instrumentais utilizadas na espectroscopia de absorção atômica de chama.

Metal	Fenda (nm)	$\lambda$ (nm)	Corrente da lâmpada (%)	Composição da chama	Correção de fundo	Fator de diluição da amostra	Concentração dos padrões (mg/L)
Al	0,50	309,30	100	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	7,50
							15,00
							30,00
Ca	0,50	422,70	100	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Não	1:400	0,50
							1,00
							1,50
Cr	0,50	357,90	100	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Não	Não	2,00
							4,00
							6,00
Cd	0,50	228,80	50	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	0,50
							1,00
							2,00
Cu	0,50	324,80	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	1,00
							2,50
							5,00
K	0,50	766,50	100	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Não	1:400	0,40
							0,80
							1,60
Mg	0,50	285,20	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	1:400	0,10
							0,20
							0,30
Na	0,20	589,00	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Não	1:400	0,30
							0,60
							1,20
Ni	0,10	232,00	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	1,25
							2,50
							5,00
Pb	0,5	217,00	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	2,50
							5,00
							10,00
Zn	0,2	213,90	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	0,30
							0,60
							1,20
Fe	0,2	248,3	75	Ar - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Não	1,25
							2,50
							5,00

### 2.3.1.5.3 Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-AES)

Para o doseamento dos metais Hg, As e Si recorreu-se à técnica de ICP-AES. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

Para cada metal a analisar foi necessário 1 mL de amostra (soluções digeridas das cinzas das amostras de biomassa), perfazendo um total de 3 mL por amostra. Os limites de detecção para os metais a dosear encontram-se na Tabela 2.10.

As leituras foram realizadas em triplicado num aparelho ICP-AES Horiba Jobin-Yvon, modelo Ultima. Este aparelho encontra-se equipado com gerador RF de 40,68 MHz, monocromador Czerny-Turner com 1,00 m (sequencial), amostrador automático AS500 e dispositivo CMA (*Concomitant metal analyser*) para a determinação de Hg e As, à escala de ppb, em simultâneo com outros elementos.

**Tabela 2.10** - Limites de detecção de As, Hg, Si em ICP-AES.

Elemento	As	Hg	Si
Limites de detecção (mg/L):	2,00	0,03	2,00

### **2.3.1.6 Poder calorífico superior (PCS)**

#### **2.3.1.6.1 Medição do poder calorífico superior por calorimetria**

A medição do PCS das amostras de biomassa foi realizada no CVR - Centro para a Valorização de Resíduos, Universidade do Minho, Campus de Azurém.

As medições foram realizadas de acordo com o manual do calorímetro isoperibólico Leco, AC500 *Automatic Calorimeter*, utilizando como referência peletes de ácido benzóico (material de referência do British Chemical Standard, PCS= 26439,7 J/g). Para cada ensaio as amostras de biomassa foram peletizadas (Parr, 2811 *Pellet Press*) para facilitar o seu manuseamento e para garantir a combustão completa. Os valores obtidos foram determinados em base seca.

#### **2.3.1.6.2 Estimativa de poder calorífico através das análises imediata e elementar**

O poder calorífico superior (PCS) das amostras de biomassa foi estimado utilizando equações de diferentes autores (Tabela 2.11), com base nos valores dos parâmetros obtidos a partir da análise aproximada e elementar.

Os valores de PCS obtidos com estas equações foram posteriormente comparados com o valor de PCS (MJ/kg) medido experimentalmente em calorímetro, de forma a poder avaliar correlações entre as equações mais utilizadas na literatura e o valor experimental.



**Tabela 2.11** - Equações utilizadas para a determinação do poder calorífico superior (MJ/kg) da biomassa.

	Equação	Referência
Análise aproximada	$PCS (MJ/kg) = 0,196CF + 14,119$ (2.9)	Dermibas, 1997
	$PCS (MJ/kg) = -3,0368 + 0,22MV + 0,2601CF$ (2.10)	Sheng <i>et al.</i> , 2005
	$PCS (MJ/kg) = 0,1905MV + 0,2521CF$ (2.11)	Yin, 2011
	$PCS (MJ/kg) = 0,3536CF + 0,1559MV + 0,0078A$ (2.12)	Parikh <i>et al.</i> , 2005
Análise Elementar	$PCS (MJ/kg) = 0,3259C + 3,4597$ (2.13)	Sheng <i>et al.</i> , 2005
	$PCS (J/kg) = (3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2C) \times (H + 131N + 20600)$ (2.14)	Friedl <i>et al.</i> , 2001
Análise aproximada e elementar	$PCS (MJ/kg) = 0,3491C + 1,17H + 1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A$ (2.15)	Channiwalla <i>et al.</i> , 2005
	$PCS (J/kg) = 341C + 1323H + 68S - 15,3A - 120(O + N)$ (2.16)	Bridgwater <i>et al.</i> , 1986

## 2.3.2 Caracterização dos peletes

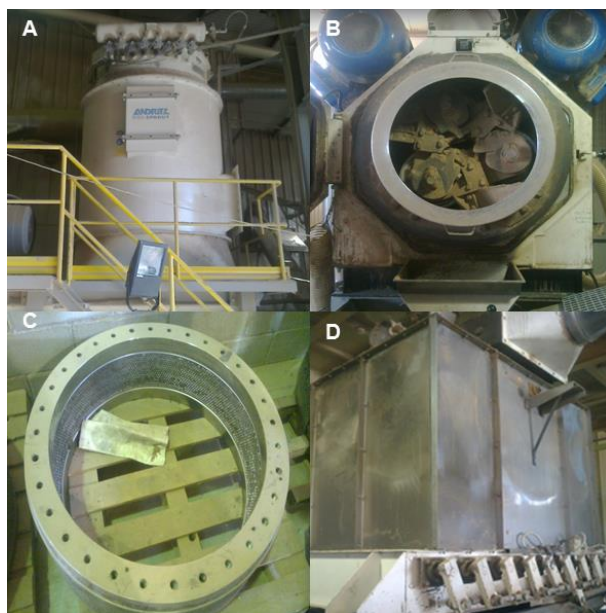
### 2.3.2.1 Produção de peletes de diferentes formulações

Os peletes estudados neste trabalho foram produzidos na unidade industrial da empresa Casal & Carreira Biomassa, Lda., Alcobaça. As formulações dos peletes encontram-se discriminadas na Tabela 2.12.

**Tabela 2.12** - Formulações de peletes de biomassa de diferentes resíduos.

Biomassa	Formulação (% m/m)							
Mix CMC 1 (50% IKEA (A2 e A3) + 50% ABASTENO (A6))	100			75	75			
Mix CMC 2 (100% CITRI (A1))		100						
<i>Acacia dealbata</i>			50					
<i>Vitis vinifera</i>			50					
<i>Cistus ladanifer</i>				25				
<i>Eucalyptus globulus</i>					25	100		
Frutícolas (Mistura de todos os resíduos hortofrutícolas)							100	
Urbanos (Mistura de todos os resíduos urbanos linho-celulósicos)								100

Esta unidade tem uma capacidade de produção de 2,5 ton/h. As biomassas foram moídas até um diâmetro de partícula inferior a 4 mm e foram admitidas à densificação. Durante a peletização as biomassas foram aquecidas até 90 °C e a extrusão ocorreu através de uma matriz em anel com orifícios de 8 mm (à exceção dos peletes de 50% *A. dealbata* + 50% *V. Vinifera* e 100% Mix CMC 2, cujos orifícios tinham 6 mm). Algum do equipamento utilizado no processo de peletização encontra-se representado na Figura 2.3.



**Figura 2.3-** Equipamento utilizado nas operações de peletização : A - Unidade de moagem ; B - Máquina peletizadora ; C - Matriz em anel ; D - Unidade de arrefecimento.

### **2.3.2.2 Análise aproximada e Elementar**

Antes de realizar as análises imediata e elementar, os peletes foram moídos (moinho de café Delonghi) e crivados até 500  $\mu\text{m}$ . Os protocolos experimentais utilizados nestas análises foram idênticos aos descritos nas secções 2.2.1.2 e 2.2.1.3. Tal como para as biomassas, todos os ensaios de análise aproximada foram realizados em triplicado e os de análise elementar foram realizados em duplicado.

### **2.3.2.3 Propriedades mecânicas dos peletes**

A determinação da densidade aparente ( $\text{kg/m}^3$ ), durabilidade mecânica (%) e quantidade de finos (%), para os peletes 100% Mix CMC 1, 25% *Cistus ladanifer* + 75% Mix CMC 1 e 25% *Eucalyptus globulus* + 75% Mix CMC 1, foi realizada no LEBS.CBE - Laboratório Especializado em Combustíveis Sólidos do Centro da Biomassa para a Energia, Miranda do Corvo.

A determinação dos mesmos parâmetros para os peletes 100% Mix CMC 2, 100% Frutícolas e 100% Urbanos, foi realizada CVR - Centro para a Valorização de Resíduos, Universidade do Minho, Campus de Azurém.

A densidade aparente ( $\text{kg/m}^3$ ) foi determinada de acordo com a norma BS EN 15103:2009 e a durabilidade mecânica (%) e quantidade de finos (%) foram determinadas através da norma CEN/TS 15210-1:2009.

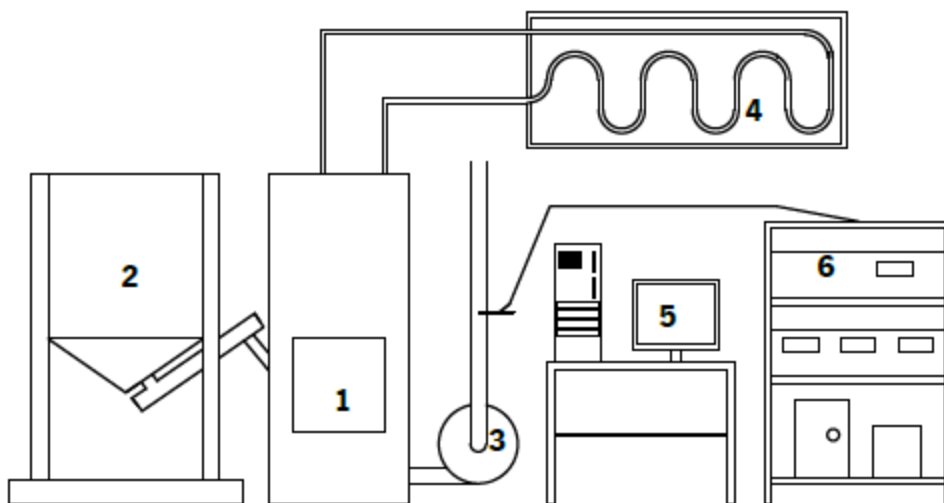
O comprimento (mm) e diâmetro (mm) dos peletes foram determinados retirando 20 peletes de forma aleatória e medindo com uma craveira, de acordo com a norma ONORM M 7135. Os valores finais são as médias e respectivos desvios padrão dos 20 peletes medidos.

### 2.3.3 Ensaio de combustão

Os peletes 100% Mix CMC 2, 100% Frutícolas e 100% Urbanos foram submetidos a ensaios de combustão. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Fluídos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, Campus de Azurém.

A instalação experimental utilizada é composta por (Figura 2.4):

1. Caldeira, que inclui o sistema de ignição, o queimador, a câmara de combustão e o permutador de calor (Figura 2.5);
2. Sistema de alimentação, composto por um depósito e um parafuso sem fim de transporte de peletes, colocados sobre uma balança (Figura 2.5);
3. Sistema de exaustão, correspondente a um ventilador e uma conduta de exaustão que passa por uma placa de orifício;
4. Sistema de dissipação de calor, formado por um circuito de água circulada por uma bomba e arrefecida através de um ventilo-convetor;
5. Sistema de aquisição de dados e controlo da caldeira;
6. Sistema de análise de gases. Este sistema não se encontrava calibrado na altura dos ensaios, pelo que a análise dos gases emitidos durante a combustão será descrita na secção 2.2.3.1.



**Figura 2.4-** Configuração da instalação experimental utilizada nos ensaios de combustão.



**Figura 2 5-** Caldeira a peletes utilizada nos ensaios de combustão e respectivo sistema de alimentação.

Cerca de 3 kg de peletes foram colocados no sistema de alimentação. As temperaturas atingidas durante a combustão foram medidas através de termopares:

- Temperatura da água do circuito de dissipação de calor, à entrada e à saída da caldeira;
- Temperatura dos gases nos vários tubos de fumo da caldeira, junto à câmara de inversão e junto à câmara de combustão;
- Temperatura de exaustão dos gases ao nível da chaminé, na sonda de captação de gases para análise;
- Temperatura de grelha;
- Temperatura da resistência de ignição.

Iniciou-se o funcionamento da caldeira utilizando o *software* LabView. Registou-se o tempo de início e fim do ensaio, a massa inicial e final de peletes e o *software* registou as temperaturas dos diferentes termopares no decorrer de todo o ensaio, de forma a ser possível definir a zona de estabilidade da combustão e o consequente início da medição dos efluentes gasosos.

#### **2.3.3.1 Emissões gasosas da combustão**

A caracterização dos efluentes gasosos foi realizada pelo CVR - Centro para a Valorização de Resíduos, Universidade do Minho, Campus de Azurém. A metodologia, normas de referência e equipamentos utilizados encontram-se descritos na Tabela 2.13.

**Tabela 2.13-** Parâmetros, métodos, normas e equipamento utilizados na caracterização dos efluentes gasosos obtidos na combustão dos peletes.

Parâmetro	Método de detecção	Norma de referência	Equipamento de análise
CO e O <sub>2</sub>	Célula electroquímica	ISO 10396:2007; NP ISO 12039:2001	Analisador de gases: Testo 250 XL, calibração Agosto 2013
CO <sub>2</sub>	Cálculo estequiométrico	---	
NO <sub>x</sub>	Célula electroquímica	ISO 10396:2007/ISO 10849:1996	
SO <sub>2</sub>	Célula electroquímica	ISO 10396:2007/ISO 7935:1992	
Composto orgânicos voláteis (COV, expressos em carbono total)	Cromatografia gasosa	EPA 18:2000	Sacos de amostragem: Tedlar 5 L; Cromatógrafo: Signal, modelo 3010
Velocidade e caudal volumétrico	Pilot tipo S	NP ISO 10780:2000	Tubo de pilot tipo S, calibração Maio 2012
Partículas totais em suspensão (PTS)	Gravimetria	ISO 9096:2003/Cor1:2006	Amostrador isocinético: TCR, Tecora Isostack Basic, calibração Abril 2013; Balança analítica: AE PVV 254, calibração Junho 2013

## 2.4 Análise de resultados

### 2.4.1 Caracterização dos resíduos de biomassa

As 32 amostras de biomassa analisadas neste trabalho encontram-se representadas na Tabela 2.14.

**Tabela 2.14-** Amostras de biomassa conforme recebidas.



Tabela 2.14 continuação
















		
A4 - Pó de cortiça, AMORIM	A5 - CDRs agroindustriais, RENASCIMENTO Lda	A6 - Limpeza e podas de pinheiros
		
A7 - <i>Cistus ladanifer</i> , PFA	A8 - <i>Eucalyptus globulos</i> (rama), PFA	A9 - <i>Acacia dealbata</i> (madeira), PFA
		
A10 - Bagaço de azeitona (2014), OLICER	A11 - Bagaço de azeitona (2012), OLICER	A12 - Engaço de uva
		
A13 - <i>Malus domestica</i> , COOPERFRUTAS	A14 - <i>Pyrus communis</i> , COOPERFRUTAS	A15 - <i>Prunus persica</i> , COOPERFRUTAS
		
A16 - <i>Prunus domestica</i> , COOPERFRUTAS	A17 - <i>Arundo donax</i> L., CMAImada	A18 - <i>Phoenix</i> L., CMAImada

Tabela 2.14 continuação



Tabela 2.14 continuação

		
A19 - <i>Sophora japonica</i> , CMAImada	A20 - <i>Tipuana speciosa</i> , CMAImada	A21 - <i>Prunus cerasifera</i> var <i>pissardii</i> , CMAImada
		
A22 - <i>Melia azedarach</i> , CMAImada	A23 - <i>Celtis australis</i> , CMAImada	A24 - <i>Pinus pinea</i> , CMAImada
		
A25 - <i>Fraxinus</i> <i>angustifolia</i> , CMAImada	A26 - <i>Grevillia robusta</i> , CMAImada	A27 - <i>Betula celtiberica</i> , CMAImada
		
A28 - <i>Platanus x hybrida</i> , CMAImada	A29 - <i>Olea europaea</i> , CMAImada	A30 - <i>Eucalyptus</i> <i>globulus</i> , CMAImada
		
A31 - <i>Causarina</i> <i>equisetifolia</i> , CMAImada	A32 - <i>Acer negundo</i> , CMAImada	

Como se pode verificar através da tabela acima, as biomassas possuíam granulometrias variadas aquando da sua recepção. Com excepção dos resíduos industriais (amostras A1-A5),

todas as amostras foram moídas para fins de homogeneização. A moagem originou partículas ainda de dimensão considerável (1-2 mm), pelo que se utilizou um crivo de 500 µm em todas as amostras, repetindo-se a moagem das partículas de dimensão superior.

Tendo origens diferentes, o comportamento das amostras relativamente à moagem foi diversificado, destacando-se a dureza da amostra A9 (*A. dealbata*) e das amostras dos resíduos hortofrutícolas (A13-A16).

Relativamente às amostras de resíduos florestais, a amostra A6 tratava-se de uma mistura de ramos e agulhas de pinheiro, a amostra A7 consistia maioritariamente da parte aérea de *C. ladanifer*, a amostra A8 era composta maioritariamente por folhas de *E. globulus* (rama) e a amostra A9 possuía maioritariamente madeira de *A. dealbata*.

Nos resíduos agroindustriais, os diferentes bagaços de azeitona estudados possuem datas de produção diferentes, sendo que a amostra A11 se encontrava congelada antes da sua utilização e a amostra A10 chegou ao laboratório fresca.

Os resíduos hortofrutícolas (A13, A14, A15 e A16, macieira, pereira, pessegueiro e ameixeira, respectivamente) consistiam apenas de ramos e pequenos trocos destas árvores, que seriam recolhidos durante a poda das árvores.

As biomassas do grupo de resíduos urbanos linho-celulósicos (A17-A32) eram uma mistura de folhas e ramos de árvores e partes aéreas de arbustos.

A amostra A18 (*Phoenix L.*) encontrava-se contaminada pelo "escaravelho das palmeiras", *Rhynchophorus ferrugineus*, fazendo com que fosse possível desfragmentar a biomassa manualmente. As fibras típicas de palmeira estavam danificadas e portanto para esta amostra apenas se realizaram as análises aproximada e elementar.

As propriedades químicas mais importantes da biomassa para combustão, são a sua composição aproximada (teores de humidade, M, cinzas, A, matéria volátil, MV e carbono fixo, CF), a sua composição elementar (teores de carbono, C, azoto, N, hidrogénio, H, enxofre, S e oxigénio, O) e a composição elementar das cinzas pois são os parâmetros que mais directamente afectam o poder calorífico da biomassa e o seu comportamento em combustão (Khan *et al.*, 2009; Telmo *et al.*, 2010). Os valores obtidos para estes parâmetros encontram-se descritos ao longo desta secção, para as 32 amostras de biomassa analisadas.

#### **2.4.1.1 Análise aproximada e elementar**

Os valores obtidos para os parâmetros da análise aproximada e elementar foram submetidos a tratamento estatístico através da análise de variância (ANOVA unidireccional, SPSS). Os valores médios e respectivos desvios-padrão estão discriminados nas Tabelas 2.15 e 2.16 para análise aproximada e elementar, respectivamente.



**Tabela 2.15-** Valores médios e desvios-padrão obtidos para os parâmetros de análise aproximada.

Amostra	M (% m/m bh)	MV (% m/m bs)	A (% m/m bs)	CF (% m/m bs)
A1	10,68±0,05 <sup>c,d,e,f</sup>	73,81±0,56 <sup>i,j,k</sup>	2,59±0,21 <sup>h,i,j,k,l</sup>	12,92±0,39 <sup>e,f,g,h,i</sup>
A2	8,13±0,22 <sup>a,b</sup>	74,23±0,66 <sup>j,k</sup>	2,36±0,03 <sup>f,g,h,i,l,j</sup>	15,24±0,63 <sup>k</sup>
A3	7,82±0,08 <sup>a</sup>	74,42±0,92 <sup>k,l</sup>	1,72±0,06 <sup>d,e,f,g</sup>	16,03±0,91 <sup>k</sup>
A4	15,09±0,17 <sup>j,k</sup>	62,14±0,81 <sup>d</sup>	9,40±0,25 <sup>q</sup>	13,36±0,50 <sup>f,g,h,i,l,j</sup>
A5	11,97±0,06 <sup>e,f,g,h</sup>	70,80±0,22 <sup>n</sup>	2,53±0,32 <sup>h,i,l,j,k</sup>	14,70±0,09 <sup>i,l,j,k</sup>
A6	13,86±0,07 <sup>h,i,l,j,k</sup>	68,77±0,69 <sup>f,g</sup>	3,31±0,12 <sup>k,l,m,n</sup>	14,05±0,60 <sup>h,i,l,j,k</sup>
A7	15,10±0,08 <sup>j,k</sup>	70,59±0,54 <sup>g,h</sup>	2,19±0,16 <sup>f,g,h,i</sup>	12,12±0,33 <sup>d,e,f,g,h</sup>
A8	19,40±0,34 <sup>m</sup>	66,96±1,41 <sup>e,f</sup>	3,81±0,63 <sup>n,o</sup>	9,83±0,81 <sup>b,c</sup>
A9	22,79±0,19 <sup>n</sup>	65,72±1,39 <sup>e</sup>	0,57±0,08 <sup>a</sup>	10,95±1,12 <sup>b,c,d,e</sup>
A10	41,46±1,15 <sup>t</sup>	48,34±0,89 <sup>a</sup>	0,94±0,17 <sup>a,b,c,d</sup>	9,26±0,47 <sup>b</sup>
A11	12,78±2,67 <sup>f,g,h,i</sup>	71,96±1,14 <sup>h,i</sup>	1,01±0,05 <sup>a,b,c,d</sup>	14,26±1,00 <sup>i,l,j,k</sup>
A12	13,20±0,06 <sup>g,h,i,l,j</sup>	56,88±0,21 <sup>c</sup>	5,59±0,35 <sup>p</sup>	24,00±0,37 <sup>l</sup>
A13	31,10±1,42 <sup>q</sup>	55,10±0,43 <sup>c</sup>	3,36±0,98 <sup>l,m,n</sup>	10,44±0,94 <sup>b,c,d</sup>
A14	38,25±0,78 <sup>s</sup>	48,83±0,33 <sup>a,b</sup>	2,70±0,45 <sup>h,i,l,j,k,l,m</sup>	10,22±0,39 <sup>b,c,d</sup>
A15	28,62±0,61 <sup>o,p</sup>	56,51±1,53 <sup>c</sup>	2,98±0,26 <sup>j,k,l,m</sup>	11,89±0,93 <sup>c,d,e,f,g</sup>
A16	30,45±0,29 <sup>p,q</sup>	55,45±1,08 <sup>c</sup>	2,00±0,25 <sup>e,f,g,h</sup>	12,10±0,63 <sup>d,e,f,g,h</sup>
A17	8,89±0,21 <sup>a,b,c</sup>	79,04±0,20 <sup>h,i</sup>	4,45±0,05 <sup>n,o</sup>	15,12±0,28 <sup>l,k</sup>
A18	10,98±0,16 <sup>c,d,e,f</sup>	74,63±0,78 <sup>k,l,m</sup>	4,52±0,31 <sup>o</sup>	9,87±1,03 <sup>b,c</sup>
A19	31,04±0,51 <sup>q</sup>	61,24±0,13 <sup>d</sup>	0,61±0,16 <sup>a,b</sup>	7,11±0,22 <sup>a</sup>
A20	11,84±0,41 <sup>e,f,g,h</sup>	72,31±0,23 <sup>h,i,l,j</sup>	2,93±0,23 <sup>i,j,k,l,m</sup>	12,91±0,43 <sup>e,f,g,h,i</sup>
A21	33,42±0,74 <sup>r</sup>	50,39±0,38 <sup>b</sup>	2,51±0,20 <sup>g,h,i,l,j</sup>	13,69±0,26 <sup>g,h,i,l,j</sup>
A22	26,84±0,87 <sup>o</sup>	61,38±0,77 <sup>d</sup>	1,12±0,03 <sup>a,b,c,d</sup>	10,66±0,79 <sup>b,c,d</sup>
A23	10,20±0,22 <sup>b,c,d,e</sup>	76,09±0,29 <sup>l,m,n</sup>	2,56±0,10 <sup>h,i,l,j,k</sup>	11,15±0,19 <sup>b,c,d,e</sup>
A24	14,33±0,29 <sup>i,l,j,k</sup>	71,48±0,39 <sup>n</sup>	0,91±0,06 <sup>a,b,c</sup>	13,28±0,44 <sup>f,g,h,i,l,j</sup>
A25	17,75±0,81 <sup>l,m</sup>	71,03±0,81 <sup>h</sup>	0,99±0,06 <sup>a,b,c,d</sup>	10,22±0,39 <sup>b,c,d</sup>
A26	22,08±0,57 <sup>n</sup>	65,03±0,34 <sup>e</sup>	1,30±0,03 <sup>e</sup>	Tabela 2.15 continuação
A27	9,39±0,06 <sup>a,b,c,d</sup>	78,33±0,83 <sup>o</sup>	2,22±0,36 <sup>f,g,h,i,l,j</sup>	10,06±0,78 <sup>b,c,d</sup>
A28	19,79±0,22 <sup>m</sup>	72,14±0,25 <sup>h,i,l,j</sup>	1,58±0,04 <sup>c,d,e,f</sup>	6,49±0,22 <sup>a</sup>
A29	10,26±0,25 <sup>b,c,d,e</sup>	75,28±0,45 <sup>k,l,m,n</sup>	1,62±0,22 <sup>c,d,e,f</sup>	12,84±0,51 <sup>e,f,g,h,i</sup>
A30	11,22±0,10 <sup>d,e,f,g</sup>	76,92±0,32 <sup>n,o</sup>	1,39±0,14 <sup>b,c,d,e</sup>	10,48±0,43 <sup>b,c,d</sup>
A31	15,81±0,14 <sup>k,l</sup>	70,51±0,77 <sup>g,h</sup>	4,26±0,41 <sup>o</sup>	9,42±1,17 <sup>b</sup>
A32	9,42±0,03 <sup>a,b,c,d</sup>	76,45±0,34 <sup>m,n,o</sup>	3,43±0,33 <sup>m,n</sup>	10,71±0,34 <sup>b,c,d</sup>

**Nota:** Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Relativamente aos teores de humidade, os valores médios obtidos encontram-se compreendidos entre  $7,82 \pm 0,08$  % m/m e  $41,46 \pm 1,15$  % m/m para as amostras A3 (Pó e lascas de pinho) e A10 (bagaço de azeitona, 2014), respectivamente. A amostra A3 é um resíduo industrial, pelo que seria de esperar um teor de humidade baixo devido a pré-tratamentos. Por norma, o bagaço de azeitona exhibe valores para o teor de humidade muito elevados quando fresco, que era o caso da amostra A10. Esta humidade elevada torna esta amostra bastante susceptível a actividade microbiana e reduz a sua temperatura de combustão.

De acordo com a literatura, os valores típicos de humidade para biomassa vai desde os 10% para biomassas pré-secas, até 50 % para biomassas frescas e portanto, os valores obtidos encontram-se dentro deste intervalo (Yang *et al.*, 2005).

Quanto à matéria volátil as amostras apresentam diferenças significativas entre si, sendo que o valor significativamente mais elevado pertence à amostra A27 (*Betula celtibérica*) com  $78,33 \pm 0,83$  % m/m e o valor significativamente inferior corresponde à amostra A10 ( $48,34 \pm 0,89$  % m/m). A matéria volátil inclui compostos com ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição da água pois continuam presentes na biomassa seca mas que se podem volatilizar abaixo de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou seja abaixo das temperaturas de decomposição térmica da biomassa; a volatilização destes componentes contribui para melhorar a ignição, o que é uma mais-valia para o processo de combustão. Os valores típicos de matéria volátil para biomassa situam-se no intervalo de 65 % a 85 %, o intervalo obtido com as amostras em estudo foi maior (cerca de 30%), o que pode estar relacionado com a diversidade de matérias-primas e a sua heterogeneidade.

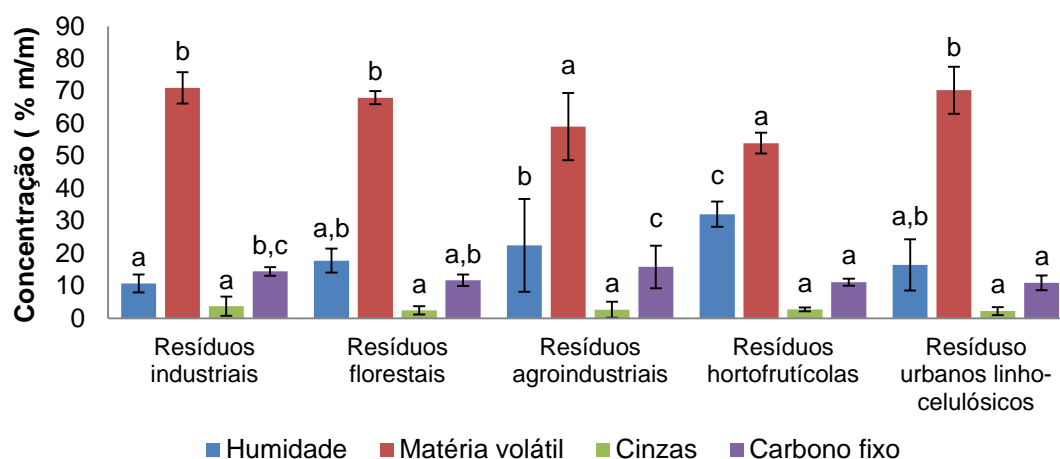
A amostra A9 (*A. dealbata*) exibiu o teor de cinzas significativamente mais baixo de todas as amostras, com o valor de  $0,57 \pm 0,08$  % m/m. Este é um valor bastante interessante para esta biomassa, visto que a *Acacia dealbata* (devido à sua propagação e resistência) é uma infestante bastante abundante em Portugal e portanto canalizar os resíduos desta biomassa para valorização energética seria um caminho a percorrer para diminuir a incidência desta espécie (Silva, 2011).

O teor de cinzas significativamente mais elevado pertence à amostra A4 (pó de cortiça) com  $9,40 \pm 0,25$  % m/m. O valor obtido não se encontra em concordância com a literatura, que indica que o teor de cinza para cortiça se encontra entre 1 % e 2,6 % em base seca (Sen *et al.*, 2014) O elevado teor de cinzas obtido pode ter origem em contaminações, visto que se trata de um resíduo de um processo industrial.

Os valores típicos para o teor de cinzas da biomassa situam-se num intervalo relativamente amplo de 0,3 % a 20%. Os valores obtidos neste trabalho variaram entre 0,57 % e 9,4 % encontrando-se portanto muito abaixo do limite máximo dado pela literatura (Telmo *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2005).

Os valores de carbono fixo obtidos encontram-se no intervalo de  $9,87 \pm 1,03$  % m/m e  $16,02 \pm 0,91$  % m/m para as amostras A19 (*Sophora japonica*) e A3 (pó e lascas de pinho), respectivamente. Em biomassa, o intervalo típico para os valores de carbono fixo é entre 1-28 % (Vassilev *et al.*, 2010), pelo que se constata que os valores obtidos se encontram dentro deste intervalo, nunca atingindo nenhum dos extremos.

A análise de variância foi ainda realizada agrupando as amostras por tipo de resíduo. O resultado encontra-se na Figura 2.6.



**Figura 2.6**– Composição aproximada média de cada grupo de resíduos. Barras da mesma cor classificadas com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Este tipo de análise compara as médias de cada parâmetro para cada grupo de resíduos e portanto simula os valores desses parâmetros se esses resíduos forem misturados em proporções mássicas equivalentes. Esta comparação corresponde à utilização conjunta de resíduos da mesma proveniência que é uma situação que poderá ocorrer na prática. É possível verificar pela figura acima que não existem diferenças significativas para o teor de cinzas entre os diferentes tipos de resíduo.

Observa-se que, para o teor de humidade, existem diferenças significativas entre os diferentes tipos de resíduo, sendo que o valor significativamente menor pertence aos resíduos industriais ( $10,74 \pm 2,77$  % m/m) e o valor significativamente mais elevado corresponde aos resíduos agroindustriais ( $32,10 \pm 2,77$  % m/m).

Em termos de matéria volátil as diferenças significativas encontram-se entre os resíduos agroindustriais ( $59,06 \pm 10,37$  % m/m) e hortofrutícolas ( $53,97 \pm 3,20$  % m/m) e os resíduos industriais ( $71,05 \pm 4,83$  % m/m), florestais ( $68,01 \pm 2,06$  % m/m) e urbanos linho-celulósicos ( $70,33 \pm 7,25$  % m/m).

Relativamente ao teor de carbono fixo, o valor significativamente mais elevado pertence aos resíduos agroindustriais ( $15,85 \pm 6,52$  % m/m) e o valor significativamente mais baixo corresponde aos resíduos hortofrutícolas ( $11,16 \pm 1,09$  % m/m) e urbanos linho-celulósicos ( $10,96 \pm 2,28$  % m/m), não havendo diferenças significativas entre estes dois tipos de resíduo.

A composição elementar é uma informação importante para distinguir biomassas que apresentando teores comparáveis de carbono fixo e matéria volátil têm diferentes teores dos seus elementos principais sobretudo C e N, pois estes teores influenciam de forma directa o poder calorífico da biomassa e as emissões associadas à sua combustão.

Na Tabela 2.16 encontram-se os valores médios e respectivos desvios-padrão obtidos para as 32 amostras de resíduos de biomassa através da análise elementar.

A variabilidade na composição química da biomassa linho-celulósica é baixa e os seus componentes maioritários (C, N, H e O) encontram-se geralmente, nas mesmas proporções pois os polímeros celulose, hemiceluloses e lenhina são os componentes predominantes destes materiais (García *et al.*, 2012),

No caso das biomassas analisadas neste trabalho o teor médio de azoto mais baixo pertenceu à amostra A7 (*C. ladanifer*) e foi de  $0,27 \pm 0,01$  % m/m enquanto o teor médio significativamente mais elevado foi de  $3,74 \pm 0,04$  % m/m e correspondeu à amostra A2 (pó de pinho). De acordo com Telmo e colaboradores os teores de azoto típicos de materiais lenhosos estão compreendidos entre 0,1 % e 0,5 %, sendo que algumas das amostras analisadas excedem este intervalo (Telmo *et al.*, 2010).

**Tabela 2.16-** Valores médios e desvios-padrão obtidos para os parâmetros de análise elementar.

Amostra	N (% m/m)	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
A1	$1,85 \pm 0,06^k$	$44,19 \pm 0,28^{k,l,m}$	$5,29 \pm 0,01^{a,b}$	$0,00 \pm 0,00$	$48,67 \pm 0,23^g$
A2	$3,74 \pm 0,04^o$	$46,86 \pm 0,16^{r,s}$	$5,75 \pm 0,01^{c,d,e,f,g}$	$0,00 \pm 0,00$	$43,65 \pm 0,21^a$
A3	$3,45 \pm 0,10^n$	$44,93 \pm 0,20^{l,m,n,o}$	$6,06 \pm 0,10^{g,h,i}$	$0,00 \pm 0,00$	$45,56 \pm 0,16^{b,c}$
A4	$0,56 \pm 0,02^{b,c}$	$45,20 \pm 0,2^{m,n,o,p}$	$5,31 \pm 0,03^{a,b}$	$0,00 \pm 0,00$	$48,93 \pm 0,34^g$
A5	$3,04 \pm 0,01^m$	$43,67 \pm 0,3^{i,j,k}$	$6,08 \pm 0,04^{h,i}$	$0,00 \pm 0,00$	$47,21 \pm 0,22^{d,e,f}$
A6	$0,81 \pm 0,02^e$	$42,54 \pm 0,4^{g,h,i}$	$5,90 \pm 0,02^{e,f,g,h,i}$	$0,00 \pm 0,00$	$50,75 \pm 0,34^l$
A7	$0,49 \pm 0,06^b$	$46,59 \pm 0,06^{r,s}$	$6,20 \pm 0,06^{i,j}$	$0,00 \pm 0,00$	$46,72 \pm 0,18^{c,d}$
A8	$1,86 \pm 0,02^k$	$47,72 \pm 0,16^{s,t}$	$6,63 \pm 0,08^k$	$0,07 \pm 0,00$	$43,72 \pm 0,25^a$
A9	$0,63 \pm 0,01^{c,d}$	$46,38 \pm 0,14^{q,r}$	$6,56 \pm 0,01^k$	$0,00 \pm 0,00$	$46,43 \pm 0,13^{b,c}$
A10	$1,00 \pm 0,01^f$	$36,49 \pm 0,1^b$	$7,57 \pm 0,03^m$	$0,00 \pm 0,00$	$54,94 \pm 0,16^k$
A11	$1,06 \pm 0,08^{f,g}$	$40,85 \pm 0,13^{d,e}$	$7,22 \pm 0,05^l$	$0,00 \pm 0,00$	$50,87 \pm 0,25^l$
A12	$0,62 \pm 0,01^m$	$44,28 \pm 0,39^{q,r}$	$5,97 \pm 0,06^{a,b}$	$0,00 \pm 0,00$	$49,13 \pm 0,51^b$
A13	$1,15 \pm 0,02^{d,e}$	$42,75 \pm 0,24^{l,m,n,o}$	$5,81 \pm 0,07^{h,i}$	$0,00 \pm 0,00$	$50,00 \pm 0,46^{e,f,g}$
A14	$2,45 \pm 0,01^{f,g}$	$42,45 \pm 0,06^{k,l,m,n}$	$6,10 \pm 0,08^{e,f,g,h,i}$	Tabela 2.16 continuação	
A15	$1,69 \pm 0,03^j$	$45,38 \pm 0,50^{n,o,p,q}$	$5,82 \pm 0,06^{d,e,f,g,h}$	$0,00 \pm 0,00$	$47,11 \pm 0,61^{d,e}$
A16	$1,06 \pm 0,03^{f,g}$	$46,26 \pm 0,08^{p,q,r}$	$5,99 \pm 0,09^{f,g,h,i}$	$0,00 \pm 0,00$	$46,69 \pm 0,14^{c,d}$
A17	$0,27 \pm 0,01^a$	$41,39 \pm 0,27^{d,e,f}$	$5,52 \pm 0,06^{b,c,d}$	$0,00 \pm 0,00$	$52,82 \pm 0,33^j$
A18	$0,73 \pm 0,02^e$	$44,94 \pm 0,01^{l,m,n,o}$	$6,12 \pm 0,15^l$	$0,00 \pm 0,00$	$48,22 \pm 0,16^{e,f,g}$
A19	$1,38 \pm 0,01^h$	$43,83 \pm 0,03^{j,k,l}$	$6,50 \pm 0,12^{j,k}$	$0,00 \pm 0,00$	$48,29 \pm 0,15^{e,f,g}$
A20	$1,84 \pm 0,02^k$	$43,52 \pm 0,42^{h,i,j,k}$	$5,65 \pm 0,007^{c,d,e}$	$0,00 \pm 0,00$	$48,99 \pm 0,39^g$
A21	$1,12 \pm 0,01^{f,g}$	$23,67 \pm 0,51^a$	$6,05 \pm 0,07^{g,h,i}$	$0,00 \pm 0,00$	$69,16 \pm 0,45^l$
A22	$1,07 \pm 0,05^{f,g}$	$42,53 \pm 0,51^{f,g,h,i}$	$6,14 \pm 0,02^l$	$0,00 \pm 0,00$	$50,26 \pm 0,58^{h,i}$
A23	$1,49 \pm 0,01^{h,i}$	$41,98 \pm 0,18^{e,f,g}$	$5,16 \pm 0,04^a$	$0,00 \pm 0,00$	$51,37 \pm 0,21^l$
A24	$0,78 \pm 0,02^e$	$45,92 \pm 0,15^{o,p,q,r}$	$6,13 \pm 0,13^l$	$0,00 \pm 0,00$	$47,17 \pm 0,00^{d,e}$
A25	$0,83 \pm 0,03^e$	$42,64 \pm 0,07^{g,h,i}$	$5,71 \pm 0,02^{c,d,e,f}$	$0,00 \pm 0,00$	$50,82 \pm 0,08^l$
A26	$1,58 \pm 0,01^{i,j}$	$38,27 \pm 0,19^c$	$5,34 \pm 0,16^{a,b}$	$0,00 \pm 0,00$	$54,81 \pm 0,36^k$
A27	$1,06 \pm 0,01^{f,g}$	$44,17 \pm 0,21^{k,l,m}$	$5,69 \pm 0,10^{c,d,e,f}$	$0,00 \pm 0,00$	$49,08 \pm 0,30^{g,h}$
A28	$0,70 \pm 0,01^{d,e}$	$40,27 \pm 0,32^d$	$5,46 \pm 0,02^{a,b,c}$	$0,00 \pm 0,00$	$53,57 \pm 0,33^j$

Tabela 2.16 continuação

<b>A29</b>	1,64±0,03 <sup>l</sup>	48,69±0,23 <sup>t</sup>	6,54±0,16 <sup>k</sup>	0,00±0,00	43,13±0,04 <sup>a</sup>
<b>A30</b>	0,62±0,01 <sup>b,c,d</sup>	44,28±0,39 <sup>k,l,m,n</sup>	5,97±0,06 <sup>f,g,h,i</sup>	0,00±0,00	49,13±0,33 <sup>g,h</sup>
<b>A31</b>	1,15±0,02 <sup>g</sup>	42,75±0,24 <sup>g,h,i,j</sup>	5,81±0,07 <sup>d,e,f,g,h</sup>	0,00±0,00	50,29±0,28 <sup>h,i</sup>
<b>A32</b>	2,45±0,01 <sup>l</sup>	42,45±0,06 <sup>f,g,h</sup>	6,10±0,08 <sup>h,i</sup>	0,00±0,00	49,00±0,13 <sup>g</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

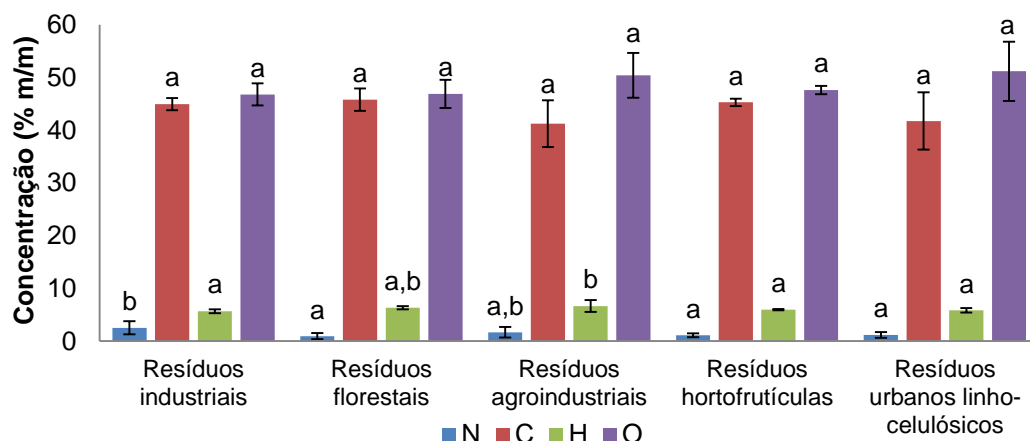
A amostra A21 (*Prunus cerasifera var pissardii*) apresenta o menor teor médio de carbono ( $23,67 \pm 0,51$  % m/m), ao passo que a amostra A29 (*Olea europeae*) possui o teor de carbono significativamente mais elevado de  $48,69 \pm 0,23$  % m/m. O carbono presente na biomassa lenhosa exibe teores compreendidos entre 47 % e 54 % (Telmo *et al.*, 2010). As amostras analisadas neste trabalho apresentam valores tipicamente superiores a 40 % excepto as amostras A10 (bagaço de azeitona, 2014), A21 (*Prunus cerasifera var pissardii*) e A26 (*Grevillia robusta*) que apresentam maior teor de oxigénio e no caso da amostra de A26 maior teor de azoto. Estas diferenças no teor de carbono em relação a valores da literatura para biomassa lenhosa não são de estranhar pois estes resíduos correspondem frequentemente à parte aérea de arbustos ou a ramos e folhas de árvores cuja composição é um pouco diferente dos troncos lenhosos (Vassilev *et al.*, 2010).

O teor de hidrogénio foi significativamente menor na amostra A23 (*Celtis australis*) com um valor de  $5,16 \pm 0,04$  % m/m e significativamente superior na amostra A10 (bagaço de azeitona, 2014). Este teor tem por norma um intervalo de 5,6 % a 7 % (Telmo *et al.*, 2010), em amostras de biomassa, sendo que as amostras analisadas se encontram neste intervalo.

A única amostra a registar um teor de enxofre detectável foi a amostra A8 (rama de eucalipto) com  $0,07 \pm 0,00$  % m/m. Sabe-se que as biomassas podem possuir enxofre, mas geralmente em teores inferiores a 0,1 %, pelo que o valor obtido se encontra dentro do estabelecido na literatura (Telmo *et al.*, 2010).

Relativamente ao oxigénio, este é o parâmetro onde existe menor variabilidade entre as amostras, denotando-se portanto menos diferenças significativas. O valor significativamente mais baixo encontra-se nas amostras A2 ( $43,65 \pm 0,21$  % m/m), A8 ( $43,72 \pm 0,25$  % m/m) e A29 ( $43,13 \pm 0,04$  % m/m) e o valor significativamente mais elevado pertence à amostra A21 com  $69,16 \pm 0,45$  % m/m). Os valores típicos para o teor de oxigénio na biomassa são entre 40 % e 44% (Telmo *et al.*, 2010), as amostras analisadas possuem valores de teor de oxigénio sempre no limite superior deste intervalo, ou bastante acima, como é o caso da amostra A21. Estas diferenças poderão resultar de uma menor proporção de lenhina em relação à celulose e hemiceluloses o que geralmente ocorre em arbustos, ervas ou palhas, ou seja, materiais com menor rigidez do que os troncos lenhosos (Vassilev *et al.*, 2010).

Também nos parâmetros da análise elementar, a análise de variância foi realizada agrupando as amostras por tipo de resíduo. O resultado encontra-se na Figura 2.7.



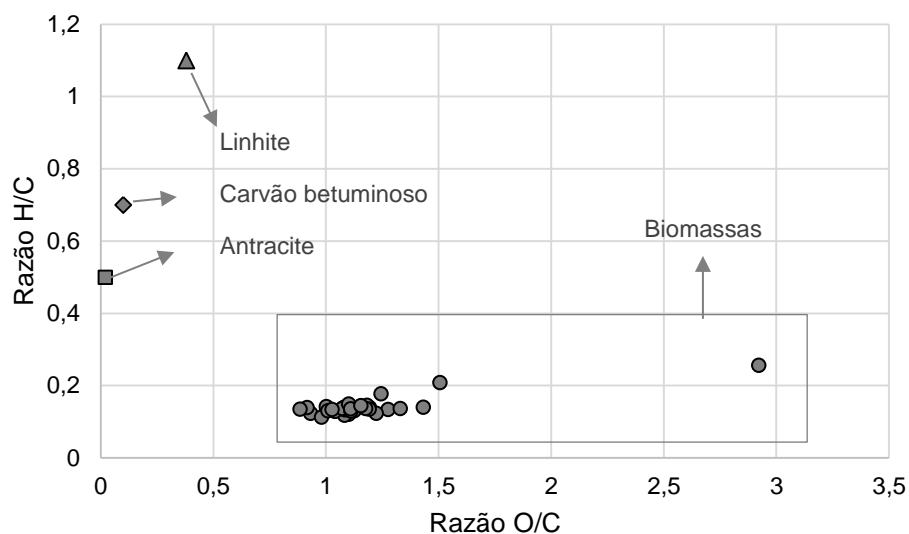
**Figura 2.7-** Composição elementar média de cada grupo de resíduos.. Barras da mesma cor classificadas com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Como se pode verificar pela figura acima, não existem diferenças significativas entre os diferentes tipos de resíduo para o teor de carbono e de oxigénio.

Existem diferenças significativas para o teor de azoto, sendo que os valores significativamente mais baixos pertencem aos resíduos florestais ( $0,94 \pm 0,57$  % m/m), resíduos hortofrutícolas ( $1,12 \pm 0,35$  % m/m) e resíduos urbanos linho-celulósicos ( $1,20 \pm 0,54$  % m/m) e o valor significativamente mais elevado corresponde aos resíduos industriais ( $2,53 \pm 1,24$  % m/m). Este resultado indica que os resíduos industriais poderão ser misturados com outros tipos de resíduos como por exemplo os resíduos florestais se se pretender reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> associadas à sua combustão.

Relativamente ao teor de hidrogénio, existem também diferenças significativas. O valor médio mais elevado pertence aos resíduos agroindustriais ( $6,67 \pm 1,14$  % m/m) enquanto os mais baixos correspondem aos resíduos industriais ( $5,70 \pm 0,36$  % m/m), hortofrutícolas ( $5,96 \pm 0,14$  % m/m) e urbanos linho-celulósicos ( $5,85 \pm 0,40$  % m/m). A influência do teor de hidrogénio no comportamento da biomassa em combustão é mais complexo pois durante a gasificação favorece a formação de H<sub>2</sub> mas também a formação de H<sub>2</sub>O na etapa final de oxidação.

As razões H/C e O/C são dois parâmetros que ilustram a influência da composição elementar nas características de um combustível, ou seja, quanto menores as razões maior será o conteúdo energético do material (McKendry, 2002). O diagrama de Van Krevelen é uma forma de representar estes parâmetros e pode observar-se na Figura 2.8.



**Figura 2. 8-** Diagrama de Van Krevelen para as 32 amostras de biomassa em estudo e 3 combustíveis fósseis (linhite, carvão betuminoso e antracite adaptados de Xue *et al.*, 2014).

Regra geral, as biomassas apresentam razões O/C mais elevadas que os combustíveis fósseis e razões H/C mais baixas devido à sua composição estrutural. Verifica-se que, à exceção das amostras A10 (bagaço de azeitona, 2012), A11 (bagaço de azeitona, 2014), A21 (*Prunus cerasifera var pissardii*) e A26 (*Grevillea robusta*), todas as amostras se encontram compreendidas no intervalo de 0,8 a 1,4 para a razão O/C e de 0,1 a 0,2 para a razão H/C.

A premissa desta classificação é que biomassa de origens distintas se encontram próximas no diagrama podendo exibir propriedades distintas (Khan *et al.*, 2009). As quatro amostras referidas acima exibiram, ao longo deste trabalho, particularidades comparativamente às restantes biomassas e portanto seria de esperar um comportamento distinto neste tipo de representação devido obviamente aos elevados teores de oxigénio detectados nestas amostras.

#### 2.4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite monitorizar a variação da massa de um material em função da temperatura ou do tempo num ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Trata-se de uma técnica útil para estudar a estabilidade térmica de diferentes matérias-primas, para avaliar a cinética da sua decomposição pirolítica e oxidativa bem como para determinar a composição aproximada da biomassa. As curvas de perda de massa (TGA) e os picos com origem na derivada dessas curvas (DTA), são vistos como “impressões digitais” de cada matéria-prima, sendo os picos dados pelo DTA uma forma visualmente mais perceptível de identificar as inflexões mais subtis das curvas de TGA (Parparita *et al.*, 2014).

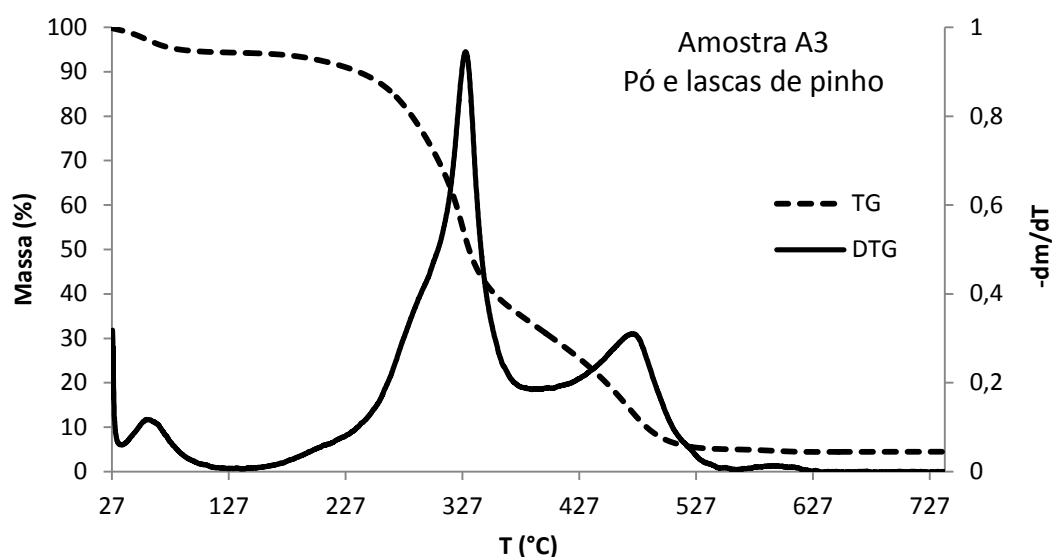
O perfil termogravimétrico de 5 amostras de biomassa (A3, A8, A11, A17 e A29) foi estudado por TGA e DTA, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar. Estas amostras foram seleccionadas devidos aos elevados valores de carbono obtidos através da sua análise elementar, pela sua abundância e disponibilidade do contexto da produção de resíduos de biomassa em Portugal, e por serem representativas de diferentes tipos de resíduo.

Por norma, os perfis de TGA de amostras linho-celulósicas são comparáveis, tendo 3 etapas específicas de perda de massa, nomeadamente, desidratação, desvolatilização e combustão (Jeguirim *et al.*, 2010). Estas etapas são descritas por García *et al.* (2013), da seguinte forma:

- O 1º decréscimo na curva de TGA representa a libertação de humidade e compostos voláteis devido à secagem, que ocorre desde a temperatura ambiente até aos 150 °C;
- Entre os 200 °C e os 900 °C ocorre a perda de massa mais significativa, que consiste na combinação de diferentes fenómenos:
  - a) Entre 200 °C e 600 °C ocorre a libertação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a partir das hemiceluloses (cuja temperatura de decomposição se situa entre os 190 °C e os 320 °C), da celulose (280 °C e 400 °C) e da lenhina (320 °C e 450 °C);
  - b) A partir dos 600 °C a perda de massa torna-se menos evidente e a partir desta temperatura ocorre a formação de espécies com carbono (CO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e alcatrão) e a oxidação do carvão residual, até que se atinja massa constante.

Foi possível observar estes fenómenos para cada uma das amostras de biomassa analisadas e registar diferenças de comportamento decorrentes das suas diferentes composições (Figuras 2.9 – 2.13).



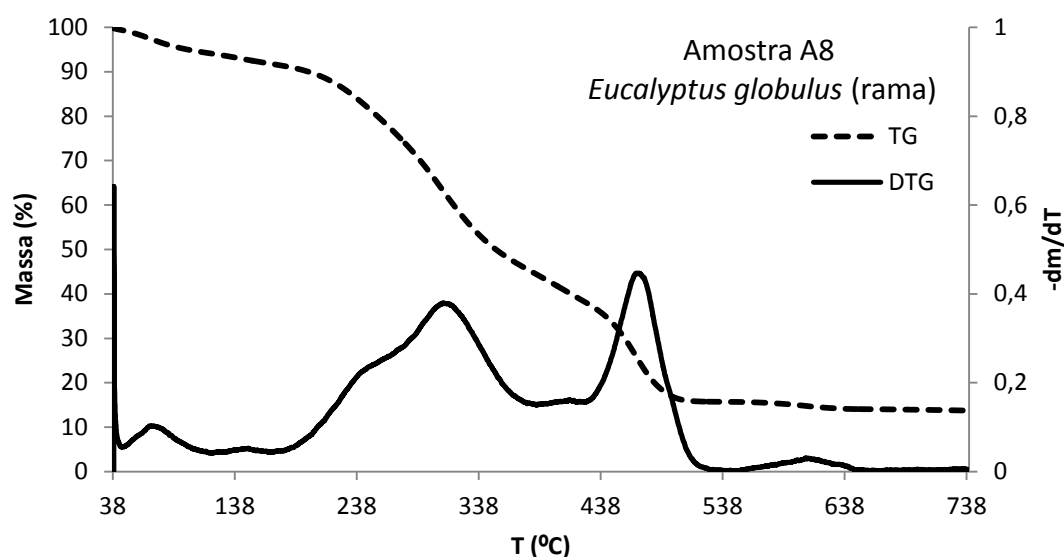


**Figura 2. 9**– Perfil termogravimétrico da amostra A3.

A massa inicial da amostra A3 foi de 6,0250 mg. No termograma desta amostra verifica-se a perda de cerca de 6 % da sua massa aos 114 °C, correspondentes à humidade e voláteis da amostra. Antes do pico mais evidente é possível observar-se um “ombro” aos 288 °C que corresponde às hemiceluloses. De acordo com Papparita *et al.* (2014), os intervalos de temperatura de decomposição das hemiceluloses e da celulose são muito próximos, pelo que normalmente as hemiceluloses aparecem como um “ombro”, mais ou menos pronunciado em vez de um pico bem definido. Tal como para os outros componentes da biomassa ele é tão mais definido e de maior dimensão, quanto maior for a concentração desse componente na amostra.

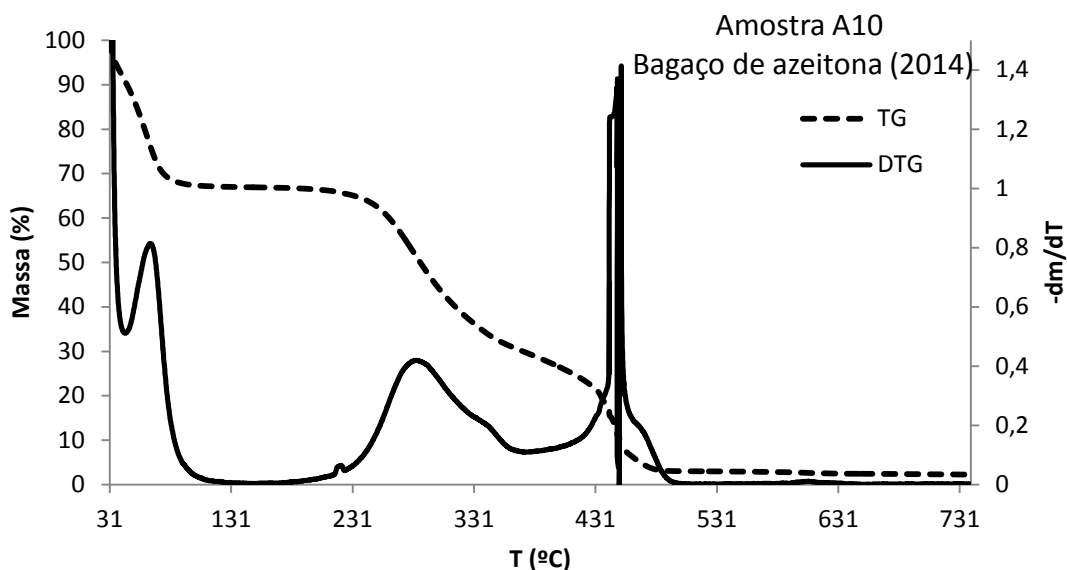
O pico mais significativo ocorre aos 341 °C e representa uma perda de massa de cerca de 51%, que diz respeito à celulose e hemiceluloses. O último pico ocorre aos 481 °C, corresponde à lenhina e representa 34 % de perda de massa. Por volta dos 600 °C é possível observar-se outro “ombro” que deverá corresponder à oxidação do carvão residual e à formação de novos compostos de carbono (García *et al.*, 2013).

No total a amostra A3 perdeu aproximadamente 96 % da sua massa ao longo da análise termogravimétrica. Esta amostra corresponde ao perfil mais típico do material utilizado na produção de peletes uma vez que se trata de resíduos de madeira de pinho.



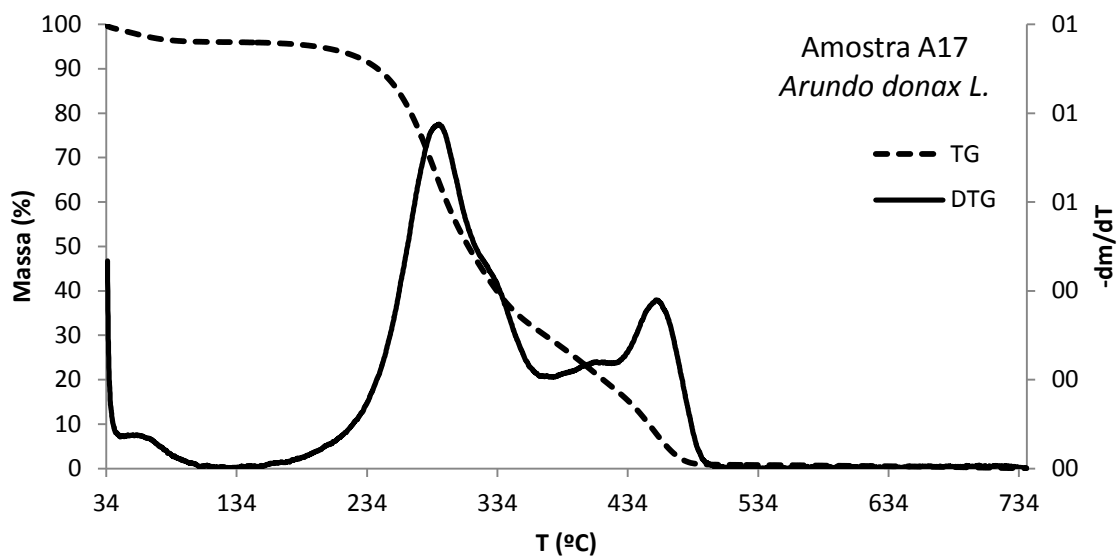
**Figura 2. 10**– Perfil termogravimétrico da amostra A8.

Como se pode observar na Figura 2.10, a decomposição térmica da amostra A8 inicia-se por volta dos 75 °C até aos 179 °C, com uma perda de massa de 5 % relativamente à massa inicial (4,9176 mg). De seguida observa-se o “ombro” das hemiceluloses seguido do pico bastante alargado da celulose com um máximo à temperatura de 340 °C, neste caso a perda de massa é de cerca de 42 %. A degradação da lenhina verifica-se no pico seguinte, que é mais alto e mais estreito comparativamente ao pico da celulose, com um máximo à temperatura de 475 °C e correspondendo a 37 % da perda de massa. Tal como na amostra anterior verifica-se um “ombro” aos 600 °C relativo à oxidação do carvão residual e à formação e libertação de outros compostos de carbono (García *et al.*, 2013). Esta amostra parece ter uma maior proporção de lenhina relativamente à celulose do que a amostra anterior, o que pode dever-se a uma maior proporção de casca relativamente ao material lenhoso e é coerente com o maior teor de carbono que esta amostra apresentou por comparação com a amostra A3.



**Figura 2. 11**– Perfil termogravimétrico da amostra A11.

A amostra A10 (bagaço de azeitona, 2014) apresentou um termograma relativamente diferente dos restantes e que se caracterizou por apresentar uma perda de massa muito acentuada, de cerca de 33% até aos 100 °C, o que indica a presença de compostos voláteis e água numa fracção mássica dessa ordem. Esta é uma característica expectável dado que o bagaço de azeitona contém uma proporção significativa da polpa residual da azeitona que é rica nesses componentes mais voláteis. O pico seguinte (hemiceluloses e celulose) corresponde a uma perda mássica de 30 %, e apresentou o seu máximo à temperatura de 280 °C enquanto a decomposição da lenhina apresentou um máximo à temperatura de 450 °C, correspondendo a uma perda de massa de 35%, o que evidencia um elevado teor em lenhina na amostra. Essa é também uma característica previsível desta biomassa pois o caroço de azeitona, rico em lenhina, contribui com uma fracção mássica significativa para a composição global do bagaço de azeitona (Albuquerque *et al.*, 2004). Relativamente à massa inicial, esta amostra perdeu cerca de 98% da sua massa total.

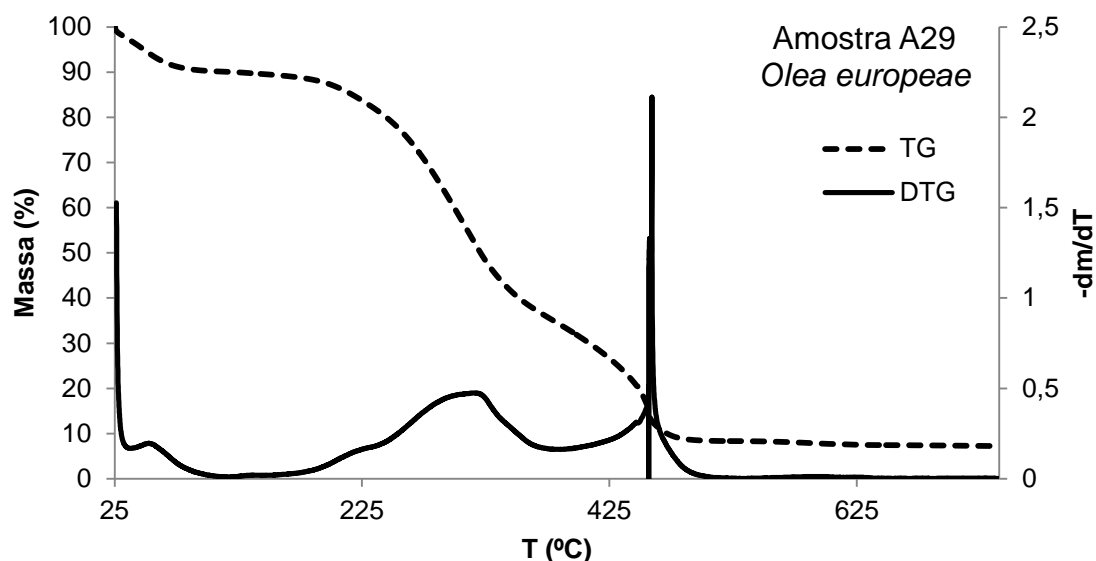


**Figura 2. 12**– Perfil termogravimétrico da amostra A17

A biomassa de *Arundo donax L.* apresenta um comportamento de decomposição térmica característico de um material linho-celulósico. A perda de humidade desta amostra revelou-se baixa, cerca de 4% enquanto o pico aos 286 °C e o “ombro” imediatamente a seguir representam uma perda de massa de 56% em hemiceluloses e celulose.

É característico da biomassa de *Arundo donax L.* um teor mais elevado de hemiceluloses comparativamente à celulose, o que justifica a temperatura mais baixa no pico correspondente a estes componentes relativamente a outros materiais linho-celulósicos (Jeguirim *et al.*, 2010). A amostra A17 apresenta também um elevado teor de lenhina uma vez que a decomposição deste polímero correspondeu a uma perda mássica de 39%, com um máximo à temperatura de 453 °C.

Esta foi a amostra que apresentou um maior grau de decomposição térmica, perdendo cerca de 99% da sua massa inicial.



**Figura 2. 13**– Perfil termogravimétrico da amostra A29.

Por fim, a amostra A29 apresenta um termograma onde é possível verificar que cerca de 10 % da perda de massa até aos 100 °C ligeiramente superior à observada para o pó de pinho (A3). Posteriormente, verifica-se uma perda bastante acentuada de 46 % correspondente às hemiceluloses e à celulose, com uma temperatura máxima do pico de 334 °C, num nível próximo do apresentado pela amostra A3. O pico correspondente à decomposição da lenhina representa uma perda mássica de 37 % e tem um máximo à temperatura de 457 °C.

As amostras A11 e A29, ambas provenientes de oliveira (*Olea europaea*) possuem um formato muito particular para o pico da lenhina, em comparação com as outras amostras, nomeadamente a decomposição do polímero ocorre numa gama mais estreita de temperaturas. Isto pode ser algo característico da biomassa de oliveira quer do material lenhoso quer do caroço.

### **2.3.1.3 Composição mineral das cinzas**

Como já foi referido anteriormente, composição das cinzas depende das características da biomassa que lhe deu origem, uma vez que as cinzas são o produto da oxidação da componente mineral da biomassa; a composição mineral da biomassa é por sua vez influenciada pela espécie vegetal e a sua capacidade de extracção de elementos do solo bem como pelo contacto da biomassa com fontes externas de componentes minerais durante o seu processamento (Vassilev *et al.*, 2010; Obernberger *et al.*, 1997).

Estes elementos inorgânicos influenciam o processo de combustão participam nas emissões gasosas e sólidas e influenciam significativamente o comportamento de fusão das cinzas, nomeadamente a ocorrência de “fouling”, “slagging” e corrosão no sistema de

combustão, prejudicando o seu desempenho e danificando o equipamento (Werkelin *et al.*, 2010; Obernberger *et al.*, 1997).

### 2.3.1.3.1 Elementos formadores de cinzas: Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Si

Na Tabela 2.17 apresentam-se as concentrações dos elementos formadores de cinzas determinadas para cada amostra de biomassa; a comparação de médias através da análise de variância (ANOVA unidireccional, SPSS) e do teste de Tukey permitiu avaliar a existência de diferenças estatisticamente significativas e definir grupos homogêneos. O mesmo tipo de análise foi aplicado às concentrações médias de cada elemento agrupando as amostras por tipo de resíduo (Figura 2.14).

**Tabela 2.17**– Concentrações médias e desvios-padrão obtidos para cada elemento em cada amostra.

Amostra	Metal mg <sub>metal</sub> /g <sub>amostra</sub>						
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	Si
A1	0,17±0,02 <sup>b</sup>	0,28±0,05 <sup>a</sup>	0,37±0,00 <sup>i,j</sup>	2,53±0,02 <sup>k</sup>	0,73±0,00 <sup>y</sup>	1,58±0,00 <sup>x</sup>	0,006±0,00 <sup>g</sup>
A2	1,82±0,01 <sup>i</sup>	2,12±0,06 <sup>e</sup>	1,15±0,01 <sup>r</sup>	2,24±0,06 <sup>j</sup>	0,37±0,00 <sup>u</sup>	0,70±0,00 <sup>r</sup>	0,002±0,00 <sup>b</sup>
A3	1,75±0,02 <sup>h</sup>	2,31±0,12 <sup>e,f</sup>	2,82±0,00 <sup>u</sup>	4,03±0,07 <sup>o</sup>	0,35±0,00 <sup>s</sup>	1,03±0,00 <sup>u</sup>	0,003±0,00 <sup>c</sup>
A4	1,16±0,03 <sup>d</sup>	1,40±0,09 <sup>c</sup>	0,23±0,00 <sup>c</sup>	2,24±0,03 <sup>j</sup>	0,32±0,00 <sup>r</sup>	0,78±0,01 <sup>s</sup>	0,005±0,00 <sup>e</sup>
A5	1,87±0,01 <sup>i</sup>	1,35±0,01 <sup>c</sup>	0,34±0,00 <sup>h</sup>	1,39±0,07 <sup>h</sup>	0,53±0,00 <sup>w</sup>	0,65±0,00 <sup>q</sup>	0,013±0,00 <sup>o</sup>
A6	4,10±0,01 <sup>o</sup>	19,77±0,04 <sup>i</sup>	1,09±0,00 <sup>q</sup>	3,08±0,02 <sup>m</sup>	0,44±0,00 <sup>v</sup>	0,92±0,01 <sup>t</sup>	0,003±0,00 <sup>c</sup>
A7	11,88±0,01 <sup>ab</sup>	54,93±0,03 <sup>v</sup>	1,56±0,00 <sup>s</sup>	10,79±0,04 <sup>s</sup>	0,21±0,00 <sup>q</sup>	0,30±0,00 <sup>i</sup>	0,012±0,00 <sup>o</sup>
A8	13,35±0,02 <sup>ac</sup>	58,55±0,16 <sup>w</sup>	2,27±0,01 <sup>t</sup>	6,56±0,09 <sup>r</sup>	0,19±0,00 <sup>p</sup>	0,35±0,00 <sup>n</sup>	0,010±0,00 <sup>m</sup>
A9	2,46±0,02 <sup>j</sup>	2,33±0,03 <sup>e,f</sup>	0,52±0,00 <sup>i</sup>	1,19±0,01 <sup>f</sup>	0,57±0,00 <sup>x</sup>	0,58±0,00 <sup>p</sup>	0,005±0,00 <sup>f,g</sup>
A10	6,66±0,03 <sup>f</sup>	30,22±0,05 <sup>o</sup>	0,27±0,00 <sup>e</sup>	0,52±0,01 <sup>b</sup>	0,06±0,00 <sup>k</sup>	0,05±0,00 <sup>b</sup>	0,016±0,00 <sup>t</sup>
A11	0,98±0,01 <sup>c</sup>	1,09±0,05 <sup>b</sup>	0,17±0,01 <sup>a</sup>	0,29±0,01 <sup>a</sup>	0,04±0,00 <sup>h</sup>	0,15±0,00 <sup>g</sup>	0,011±0,00 <sup>n</sup>
A12	9,06±0,03 <sup>w</sup>	47,84±0,12 <sup>t</sup>	0,97±0,00 <sup>p</sup>	2,25±0,07 <sup>j</sup>	0,37±0,00 <sup>t</sup>	1,31±0,00 <sup>v</sup>	0,007±0,00 <sup>i</sup>
A13	2,64±0,01 <sup>n</sup>	4,96±0,06 <sup>j</sup>	0,81±0,01 <sup>n</sup>	4,27±0,08 <sup>p</sup>	0,06±0,00 <sup>k,l</sup>	0,24±0,00 <sup>j</sup>	0,006±0,00 <sup>h</sup>
A14	1,46±0,00 <sup>f</sup>	3,11±0,01 <sup>g</sup>	0,85±0,00 <sup>o</sup>	2,72±0,08 <sup>j</sup>	0,05±0,00 <sup>j</sup>	0,20±0,00 <sup>i</sup>	0,008±0,00 <sup>j,k</sup>
A15	4,41±0,03 <sup>q</sup>	21,03±0,06 <sup>m</sup>	0,64±0,00 <sup>j</sup>	5,07±0,11 <sup>m</sup>	0,07±0,00 <sup>m</sup>	0,25±0,00 <sup>k</sup>	0,011±0,00 <sup>n</sup>
A16	8,35±0,01 <sup>v</sup>	37,96±0,07 <sup>r</sup>	0,63±0,00 <sup>j</sup>	3,07±0,06 <sup>b,c,d</sup>	0,04±0,00 <sup>i</sup>	0,16±0,00 <sup>h</sup>	0,032±0,00 <sup>v</sup>
A17	6,86±0,02 <sup>t</sup>	33,74±0,11 <sup>p</sup>	0,40±0,00 <sup>k</sup>	0,68±0,03 <sup>b</sup>	0,13±0,00 <sup>o</sup>	0,44±0,00 <sup>o</sup>	0,014±0,00 <sup>q</sup>
A18	9,27±0,02 <sup>x</sup>	34,61±0,09 <sup>q</sup>	0,38±0,00 <sup>j</sup>	0,54±0,01 <sup>b,c</sup>	0,01±0,00 <sup>b</sup>	0,04±0,00 <sup>a</sup>	0,039±0,00 <sup>w</sup>
A19	10,95±0,02 <sup>aa</sup>	47,71±0,18 <sup>t</sup>	0,32±0,00 <sup>g</sup>	0,61±0,03 <sup>f</sup>	0,02±0,00 <sup>d,e</sup>	0,07±0,00 <sup>d,e</sup>	0,008±0,00 <sup>k</sup>
A20	2,26±0,00 <sup>k</sup>	2,36±0,06 <sup>e,f</sup>	0,34±0,00 <sup>h</sup>	1,16±0,01 <sup>g,h</sup>	0,02±0,00 <sup>c,d</sup>	0,07±0,00 <sup>c,d</sup>	0,005±0,00 <sup>f</sup>
A21	0,08±0,02 <sup>a</sup>	3,02±0,05 <sup>g</sup>	0,29±0,00 <sup>e</sup>	1,35±0,04 <sup>i</sup>	0,09±0,00 <sup>n</sup>	0,33±0,00 <sup>m</sup>	0,015±0,00 <sup>r</sup>
A22	9,39±0,04 <sup>y</sup>	3,84±0,02 <sup>h</sup>	0,36±0,00 <sup>i</sup>	1,65±0,03 <sup>j</sup>	0,01±0,00 <sup>a</sup>	0,04±0,00 <sup>a</sup>	0,009±0,00 <sup>j</sup>
A23	2,55±0,01 <sup>m</sup>	3,12±0,01 <sup>g</sup>	0,36±0,00 <sup>i</sup>	1,72±0,02 <sup>d,e</sup>	0,02±0,00 <sup>e</sup>	0,08±0,00 <sup>e</sup>	0,017±0,00 <sup>u</sup>
A24	2,06±0,01 <sup>j</sup>	1,75±0,01 <sup>d</sup>	0,25±0,00 <sup>d</sup>	0,81±0,05 <sup>c,d,e</sup>	0,02±0,00 <sup>g</sup>	0,10±0,00 <sup>f</sup>	0,015±0,00 <sup>s</sup>
A25	6,78±0,02 <sup>s</sup>	7,30±0,01 <sup>j</sup>	0,30±0,00 <sup>f</sup>	0,79±0,04 <sup>c,d,e</sup>	0,01±0,00 <sup>b,c</sup>	0,06±0,00 <sup>c</sup>	0,005±0,00 <sup>f,g</sup>
A26	1,23±0,01 <sup>e</sup>	1,61±0,02 <sup>c,d</sup>	0,23±0,00 <sup>c</sup>	0,74±0,02 <sup>d,e</sup>	0,04±0,00 <sup>h</sup>	0,15±0,00 <sup>g</sup>	0,012±0,00 <sup>o</sup>
A27	1,52±0,01 <sup>f</sup>	1,56±0,01 <sup>c,d</sup>	0,25±0,00 <sup>d</sup>	0,80±0,02 <sup>c,d,e</sup>	0,02±0,00 <sup>f,g</sup>	0,10±0,00 <sup>f</sup>	0,006±0,00 <sup>h</sup>
A28	2,29±0,01 <sup>k</sup>	11,78±0,04 <sup>k</sup>	0,23±0,00 <sup>c</sup>	0,78±0,18 <sup>e</sup>	0,06±0,00 <sup>k,l</sup>	0,23±0,00 <sup>j</sup>	0,004±0,00 <sup>d</sup>
A29	1,66±0,01 <sup>g</sup>	2,52±0,01 <sup>f</sup>	0,21±0,01 <sup>b</sup>	0,86±0,02 <sup>c,d,e</sup>	0,02±0,00 <sup>f,g</sup>	0,09±0,00 <sup>f</sup>	0,009±0,00 <sup>j</sup>
A30	10,63±0,05 <sup>z</sup>	48,14±0,19 <sup>u</sup>	0,34±0,00 <sup>h</sup>	0,79±0,04 <sup>n</sup>	0,02±0,00 <sup>d</sup>	0,07±0,00 <sup>c,d</sup>	0,003±0,00 <sup>a</sup>
A31	8,19±0,04 <sup>u</sup>	38,83±0,12 <sup>s</sup>	0,53±0,00 <sup>j</sup>	3,59±0,01 <sup>j</sup>	0,02±0,00 <sup>f</sup>	0,09±0,00 <sup>f</sup>	0,007±0,00 <sup>j</sup>
A32	4,33±0,01 <sup>p</sup>	23,36±0,04 <sup>n</sup>	0,53±0,00 <sup>j</sup>	2,12±0,03	0,06±0,00 <sup>i</sup>	0,23±0,00 <sup>j</sup>	0,014±0,00 <sup>q</sup>

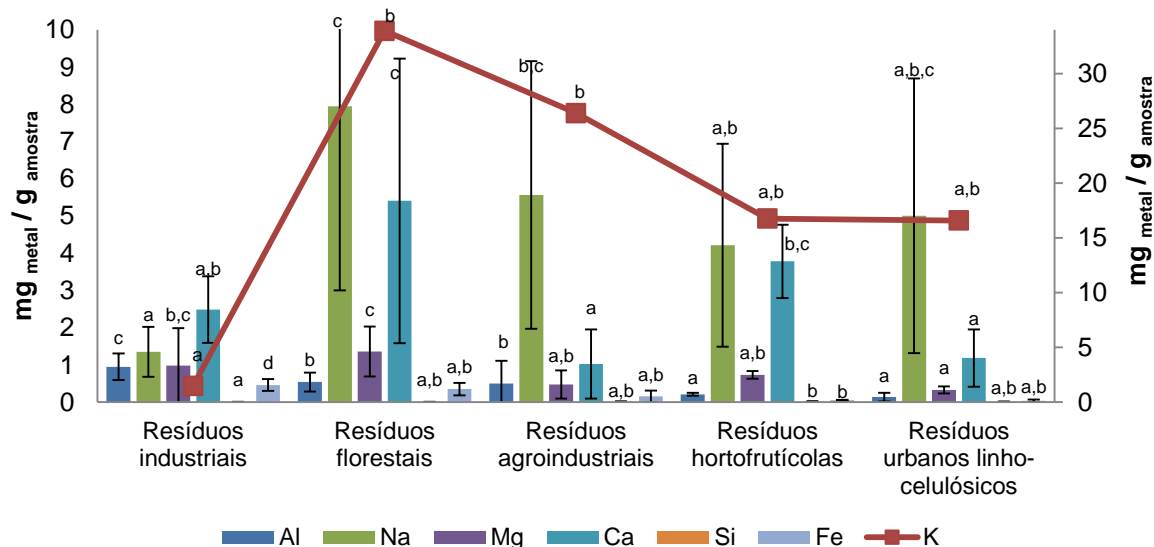
Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas (p < 0,05).

O Na, o K, o Mg e o Ca são nutrientes das plantas e agentes de melhoramento dos solos e por conseguinte são os metais que se apresentam em maiores concentrações na biomassa, o que se reflete nas amostras analisadas.

Observaram-se muitas diferenças significativas entre as médias das concentrações individuais de elementos inorgânicos nas diferentes biomassas, o que indica que este é um parâmetro bastante diferenciador das várias amostras.

A amostra A8 (rama de eucalipto) apresenta a concentração de Na significativamente mais elevada ( $13,35 \pm 0,02$  mg/g) e a amostra A21 (*Prunus cerasifera var pissardii*) apresenta a concentração média mais baixa ( $0,08 \pm 0,02$  mg/g). De acordo com a literatura, as concentrações elevadas de Na são características de biomassas herbáceas, resíduos agrícolas, madeira e biomassas lenhosas. Por outro lado, a detecção de concentrações muito elevadas deste metal estão associadas a contaminações com água salgada ou à utilização de aditivos (Vassilev *et al.*, 2010).

De acordo com a Figura 2.14 os resíduos florestais apresentam a concentração média de Na significativamente mais elevada ( $7,95 \pm 4,94$  mg/g) e os resíduos industriais a concentração média significativamente mais baixa ( $1,35 \pm 0,67$  mg/g). A concentração elevada de Na nos resíduos florestais pode justificar-se com o facto de as amostras, particularmente a A8 e a A7 (*C. ladanifer*) serem compostas por muita matéria folhosa.



**Figura 2. 14**—Concentrações médias de cada elemento para cada grupo de resíduos. Barras da mesma cor classificadas com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

O potássio foi o elemento mineral presente em concentrações mais elevadas e que também apresentou maior variabilidade oscilando entre 0,28 mg/g para a amostra A1 (CDRs agroindustriais/urbanos) e 58,55 mg/g para a amostra A8 (rama de eucalipto). Os valores muito distintos do teor de potássio obtidos para as amostras A10 (bagaço de azeitona, 2013) e A11 (bagaço de azeitona, 2012) poderão resultar de contaminação da amostra A10 durante a sua

manipulação uma vez que se tratam de duas amostras do mesmo tipo de biomassa e com a mesma proveniência. Valores elevados de K são comuns para biomassas herbáceas e agrícolas e portanto os valores obtidos encontram-se de acordo com a literatura (Vassilev *et al.*, 2010).

Em termos de tipo de resíduo, a concentração de K foi mais elevada para os resíduos florestais ( $33,89 \pm 24,75$  mg/g) e mais baixa para os resíduos industriais ( $1,49 \pm 0,74$  mg/g); os resíduos hortofrutícolas e os resíduos urbanos linho-celulósicos também apresentaram valores médios de potássio inferiores a 5 mg/g sendo que no caso dos resíduos urbanos linho-celulósicos este valor seria bastante mais baixo se se excluísse a biomassa de eucalipto também contabilizada neste grupo. Os metais alcalinos, em particular o K são os principais responsáveis pelo agravamento da formação de aglomerados e depósitos (*fouling* e *slagging*), não só pelos elevados teores destes elementos habitualmente encontrados nos diferentes tipos de biomassa mas também pela sua reactividade com os restantes componentes minerais. Durante a combustão o K pode reagir com o Cl, o S ou o Si formando silicatos alcalinos (que fundem a temperaturas tão baixas quanto  $770^\circ\text{C}$ ), cloretos alcalinos e sulfatos alcalinos (que formam depósitos no combustor e no permutador de calor) (Nutalapati *et al.*, 2007). Por estas razões, existe uma forte probabilidade de ocorrerem diversos problemas com a combustão dos resíduos com maiores teores de metais alcalinos, neste caso amostras pertencentes aos resíduos florestais. A mistura com outros resíduos com menor teor deste elemento pode constituir a solução para a valorização destes resíduos florestais sem que ocorram estes comportamentos indesejáveis aquando da sua combustão.

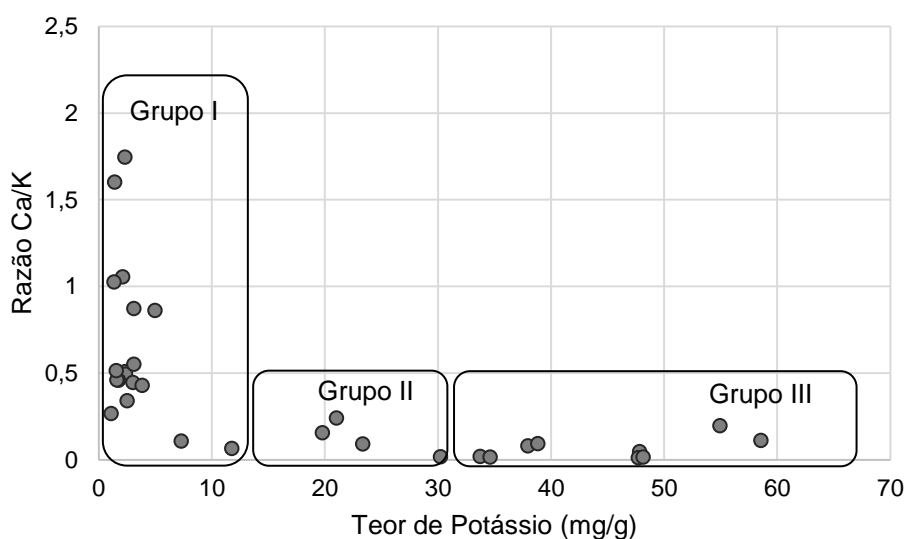
O terceiro componente mineral mais abundante nas amostras de biomassa foi o Ca cuja concentração oscilou num intervalo entre  $0,29 \pm 0,01$  mg/g para a amostra A11 e  $10,79 \pm 0,04$  mg/g para a amostra A7. Em termos de tipo de resíduo, a concentração média significativamente inferior foi registada para os resíduos agroindustriais ( $1,02 \pm 0,93$  mg/g) e mais elevada foi registada para os resíduos florestais ( $5,41 \pm 3,82$  mg/g). De acordo com Vassilev *et al.* (2010), o teor elevado de cálcio é característico de biomassas como cascas de árvores, ramos e troncos, ou seja, biomassa lenhosa num geral, pelo que as concentrações médias obtidas para os resíduos florestais, hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos estão em concordância com a literatura.

Relativamente ao Mg, o intervalo de concentrações vai desde  $0,17 \pm 0,01$  mg/g para a amostra A11 (bagaço de azeitona, 2012) até  $2,82 \pm 0,00$  mg/g para a amostra A3 (pó e lascas de pinho). Os resíduos florestais apresentaram a concentração média significativamente mais elevada ( $1,36 \pm 0,67$  mg/g) e a concentração média mais baixa verificou-se nos resíduos urbanos linho-celulósicos urbanos ( $0,33 \pm 0,10$  mg/g).

Os metais alcalino-terrosos (Mg e Ca) geralmente aumentam o ponto de fusão das cinzas e são utilizados como base para aditivos que auxiliam na redução dos problemas de depósito e



aglomeração (Du *et al.*, 2014). Esta propriedade dos metais alcalino-terrosos está na base da utilização da razão Ca/K para prever a ocorrência de fusão das cinzas. Se as concentrações de K forem elevadas e a concentrações de Ca forem reduzidas, pode ocorrer fusão das cinzas abaixo dos 900 °C. Neste trabalho esta observação é particularmente importante para os resíduos florestais, agroindustriais, hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos, onde efectivamente se verificam concentrações de K superiores às de Ca. Se a concentração de K for reduzida relativamente à concentração de Ca, a fusão das cinzas abaixo dos 900 °C não se verifica (Ohman *et al.*, 2000), que será o caso para os resíduos industriais. A razão Ca/K é representada para as amostras estudadas neste trabalho em função do respectivo teor de potássio, na Figura 2.15.



**Figura 2. 15–** Razão Ca/K para as biomassas residuais estudadas neste trabalho.

Como se pode observar as diferentes biomassas podem organizar-se em três grupos distintos de acordo com os teores destes elementos: no grupo I temos um conjunto de biomassas com baixo teor de potássio e que independentemente do teor de cálcio não apresentarão grande tendência para formar depósitos nas caldeiras. Desta representação excluiu-se a amostra A1 que apresentou uma razão Ca/K de 9,1 e um teor de potássio de 0,28 mg/g; esta amostra bem como as amostras A3 e A4 que apresentaram razões Ca/K superiores a 1,5 e teores de potássio inferiores a 5 mg/g podem ser usadas em misturas com outras biomassas como as dos grupos II e III que têm razões Ca/K inferiores a 0,5 e teores de K superiores a 10 mg/g. Em particular as amostras pertencentes ao grupo III têm teores de potássio muito elevados pelo que é recomendável que a sua utilização em peletes seja feita sob a forma de misturas com biomassas mais pobres neste elemento e assim minimizar a formação de derivados alcalinos. As amostras incluídas no grupo III foram: A7 (*C. ladanifer*), A8 (rama de eucalipto), A10 (bagaço de azeitona, 2014), A12 (engajo de uva), A16 (Ameixeira, *Prunus domestica*), A17 (*Arundo donax* L.), A18 (Palmeira, *Phoenix* L.), A19 (*Sophora japonica*), A30 (*Casuarina equisetifolia*) e A31 (*Acer negundo*).

O teor de Fe situou-se entre  $0,01 \pm 0,00$  mg/g para a amostra A22 (*Melia azedarach*) e  $0,73 \pm 0,00$  mg/g para a amostra A1 (CDRs agroindustriais/urbanos). Considerando a concentração média de Fe em cada grupo de resíduos o valor mais elevado correspondeu aos resíduos industriais ( $0,46 \pm 0,16$  mg/g) e o mais baixo aos resíduos urbanos linho-celulósicos ( $0,04 \pm 0,03$  mg/g). Concentrações elevadas de Fe são características de cascas de pistachos, lamas, resíduos industriais e bagaço de cana-de-açúcar (Vassilev *et al.*, 2010). Tendo em conta a origem dos resíduos industriais (CDRs, mobiliário, paletes), as concentrações de Fe detectadas podem resultar de contaminação das biomassas em questão com objectos contendo ferro, como por exemplo, pregos ou arames.

As concentrações de Al nas cinzas de biomassa variam entre  $0,04 \pm 0,00$  mg/g na amostra A22 (*Melia azedarach*) e  $1,58 \pm 0,00$  mg/g na amostra A1 (CDRs agroindustriais/urbanos). O grupo de resíduos com uma concentração média significativamente mais elevada para este metal são os resíduos industriais ( $0,95 \pm 0,35$  mg/g) e a concentração média significativamente mais baixa pertence aos resíduos linho-celulósicos urbanos ( $0,14 \pm 0,11$  mg/g). Concentrações elevadas de Al são características de resíduos da indústria do papel e podem estar relacionadas com a utilização de aditivos como o caolino (Vassilev *et al.*, 2010). Valores elevados para este metal também podem ter origem na contaminação da biomassa por inclusão do solo através de óxidos. Dado que os valores mais elevados deste metal pertencem aos resíduos industriais, é natural associar este fenómeno a contaminações por se tratar de resíduos de processos industriais.

Dos elementos formadores de cinzas, o Si é o que se encontra em concentrações mais reduzidas nas amostras estudadas, com uma concentração média significativamente inferior de  $0,003 \pm 0,00$  mg/g para a amostra A30 (*Eucalyptus globulus*) e uma concentração média significativamente mais elevada de  $0,04 \pm 0,00$  mg/g para a amostra A18 (*Phoenix L.*). Por norma, são detectadas concentrações mais elevadas de silício em biomassas como a palha de arroz ou cascas de arroz (Vassilev *et al.*, 2012). Os resíduos com uma concentração de Si média significativamente mais elevada foram os resíduos hortofrutícolas ( $0,014 \pm 0,001$  mg/g) e a concentração média inferior pertence aos resíduos industriais ( $0,006 \pm 0,004$  mg/g).

O Si contribui para a rigidez das plantas sendo muito abundante em gramíneas (Jenkins *et al.*, 1998). Este elemento (bem como o Al, Ti, Fe e Na) também pode ser introduzido na biomassa como areia, barro ou outros componentes do solo durante o crescimento, colheita e transporte ou através de operações de processamento, justificando as concentrações de Si obtidas para os resíduos hortofrutícolas, florestais e urbanos linho-celulósicos, visto estes resíduos de biomassa serem compostos por árvores ou partes destas (Vassilev *et al.*, 2010).

Como já foi referido acima, o Si pode reagir com os metais alcalinos (K e Na) e actuar na diminuição do ponto de fusão das cinzas, assim sendo, a razão (K+Na)/Si também é um bom parâmetro na previsão do comportamento das cinzas (Winnika *et al.*, 2007).

Os tipos de resíduos estudados apresentam teores elevados de metais alcalinos e de metais alcalino-terrosos. Tendo em conta a problemática das cinzas e a sua relação com as concentrações em metais alcalinos há que salientar que há probabilidade de ocorrência de depósito utilizando algumas destas biomassas. No entanto, estes fenómenos dependem muito da interacção entre os elementos inorgânicos, pelo que as concentrações reduzidas de Si podem ser indicadoras de uma menor formação de silicatos alcalinos, que são compostos responsáveis pela diminuição da temperatura de fusão das cinzas. As concentrações de metais alcalino-terrosos podem também ter um efeito antagónico relativamente aos metais alcalinos.

#### 2.3.1.3.2 Metais pesados - Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, As e Hg

Os metais analisados nesta secção são considerados elementos tóxicos que podem ser incorporados na biomassa, em concentrações vestigiais durante o seu crescimento, ou podem estar presentes em concentrações mais elevadas por contaminação ou bioacumulação (Nzihou *et al.*, 2013).

A avaliação dos teores destes metais é muito importante para classificar as cinzas de biomassa como resíduos perigosos ou não perigosos e para avaliar a viabilidade da sua valorização como fertilizante ou corrector da acidez do solo (Oberberger *et al.*, 1997).

As concentrações médias dos metais pesados apresentam-se na Tabela 2.18. Os valores obtidos experimentalmente foram submetidas a análise de variância (ANOVA unidireccional, SPSS) e teste de Tukey para verificar a existência de diferenças significativas entre as médias e definir grupos homogéneos; as concentrações médias de cada metal foram também avaliadas agrupando as amostras por tipo de resíduo (Figura 2.16).

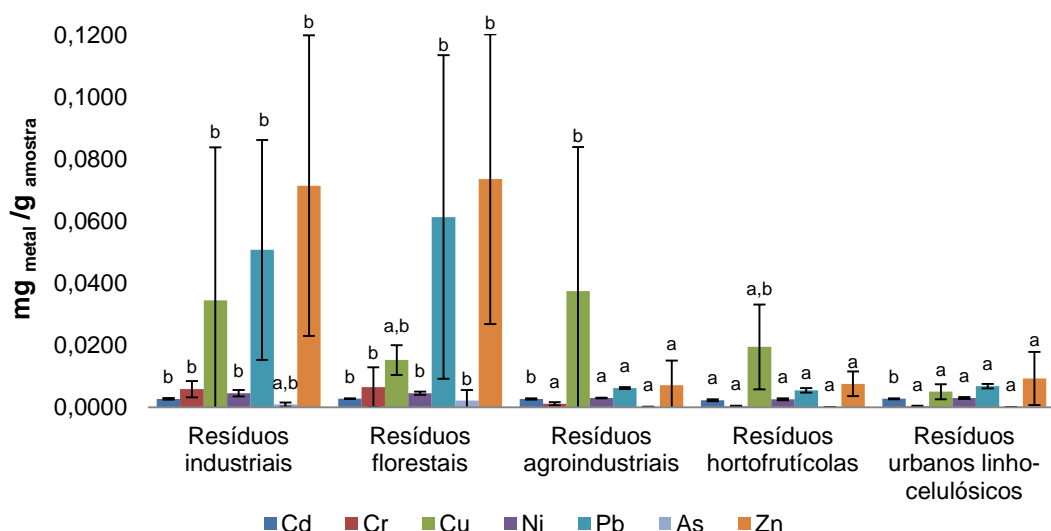
**Tabela 2. 18–** Concentrações médias obtidas para cada metal pesado em cada amostra.

Amostra	Metal mg <sub>metal</sub> /g <sub>amostra</sub>						
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As
A1	0,00789 <sup>o</sup>	0,00627 <sup>l</sup>	0,12942 <sup>s</sup>	0,14831 <sup>s</sup>	0,00298 <sup>f,g</sup>	0,10284 <sup>m</sup>	0,00130 <sup>d</sup>
A2	0,00620 <sup>n</sup>	0,00426 <sup>j</sup>	0,01522 <sup>m</sup>	0,08600 <sup>p</sup>	0,00264 <sup>b,c,d</sup>	0,04677 <sup>k</sup>	0,00054 <sup>c</sup>
A3	0,00497 <sup>n</sup>	0,00413 <sup>j</sup>	0,00998 <sup>j</sup>	0,04486 <sup>n</sup>	0,00264 <sup>b,c,d,e</sup>	0,02196 <sup>j</sup>	0,00039 <sup>b,c</sup>
A4	0,00155 <sup>j,k</sup>	0,00332 <sup>g,h,i</sup>	0,00422 <sup>d,e</sup>	0,00738 <sup>h</sup>	0,00246 <sup>b</sup>	0,00851 <sup>h</sup>	0,00041 <sup>b,c</sup>
A5	0,00883 <sup>p</sup>	0,00485 <sup>k</sup>	0,01336 <sup>l</sup>	0,07051 <sup>o</sup>	0,00300 <sup>g</sup>	0,07352 <sup>l</sup>	0,00206 <sup>e</sup>
A6	0,01665 <sup>q</sup>	0,00413 <sup>j</sup>	0,02104 <sup>p</sup>	0,13320 <sup>r</sup>	0,00287 <sup>c,d,e,f,g</sup>	0,11441 <sup>o</sup>	0,00783 <sup>f</sup>
A7	0,00204 <sup>l</sup>	0,00489 <sup>k</sup>	0,00824 <sup>i</sup>	0,04432 <sup>n</sup>	0,00288 <sup>c,d,e,f,g</sup>	0,01127 <sup>i</sup>	0,00024 <sup>a,b</sup>
A8	0,00129 <sup>j</sup>	0,00512 <sup>k</sup>	0,01655 <sup>n</sup>	0,01891 <sup>k,l</sup>	0,00279 <sup>c,d,e,f,g</sup>	0,01167 <sup>i</sup>	0,00020 <sup>a,b</sup>
A9	0,00622 <sup>n</sup>	0,00410 <sup>j</sup>	0,01531 <sup>m</sup>	0,09771 <sup>q</sup>	0,00285 <sup>c,d,e,f,g</sup>	0,10796 <sup>n</sup>	0,00058 <sup>c</sup>
A10	0,00089 <sup>i</sup>	0,00293 <sup>i</sup>	0,00814 <sup>i</sup>	0,00217 <sup>a,b,c</sup>	0,00292 <sup>e,f,g</sup>	0,00610 <sup>b,c,d,e,f</sup>	0,00006 <sup>a</sup>
A11	0,00075 <sup>g,h,i</sup>	0,00309 <sup>d,e,f,g,h,i</sup>	0,00483 <sup>e,f</sup>	0,00173 <sup>a,b</sup>	0,00268 <sup>b,c,d,e,f,g</sup>	0,00638 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00005 <sup>a,b</sup>
A12	0,00178 <sup>k,l</sup>	0,00314 <sup>e,f,g,h,i</sup>	0,09929 <sup>r</sup>	0,01765 <sup>k</sup>	0,00247 <sup>b,c</sup>	0,00624 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00023 <sup>a</sup>
A13	0,00057 <sup>f,g,h</sup>	0,00306 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup>	0,04062 <sup>q</sup>	0,01094 <sup>i</sup>	0,00247 <sup>b,c</sup>	0,00583 <sup>a,b,c,d</sup>	0,00013 <sup>a</sup>
A14	0,00028 <sup>a,b,c,d,e,f</sup>	0,00256 <sup>a,b,c,d</sup>	0,01009 <sup>j</sup>	0,00486 <sup>e,f</sup>	0,00200 <sup>a</sup>	0,00485 <sup>a,b</sup>	0,00009 <sup>a</sup>
A15	0,00006 <sup>a,b,c</sup>	0,00232 <sup>a</sup>	0,02007 <sup>o</sup>	0,01162 <sup>i</sup>	0,00200 <sup>a</sup>	0,00477 <sup>a</sup>	0,00008 <sup>a</sup>
A16	0,00054 <sup>e,f,g,h</sup>	0,00252 <sup>a,b,c</sup>	0,00726 <sup>h</sup>	0,00287 <sup>b,c,d</sup>	0,00272 <sup>b,c,d,e,f,g</sup>	0,00641 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00008 <sup>a</sup>
A17	0,00047 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00311 <sup>d,e,f,g,h,i</sup>	0,00975 <sup>j</sup>	0,03261 <sup>m</sup>	0,00266 <sup>b,c,d,e,f</sup>	0,00666 <sup>a,b,c,d,e</sup>	0,00015 <sup>a</sup>
A18	0,00000 <sup>a</sup>	0,00296 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup>	0,00324 <sup>a,b</sup>	0,00318 <sup>b,c,d,e</sup>	0,00258 <sup>b,c,d</sup>	0,00594 <sup>d,e,f</sup>	0,00005 <sup>a</sup>
A19	0,00023 <sup>a,b,c,d,e</sup>	0,00337 <sup>h,i</sup>	0,00316 <sup>a</sup>	0,00286 <sup>b,c,d</sup>	0,00285 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00709 <sup>f,g,h</sup>	0,00003 <sup>a</sup>
A20	0,00036 <sup>b,c,d,e,f</sup>	0,00326 <sup>f,g,h,i</sup>	0,00564 <sup>g</sup>	0,00824 <sup>h</sup>	0,00284 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00731 <sup>d,e,f</sup>	0,00004 <sup>a</sup>
A21	0,00043 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00319 <sup>e,f,g,h,i</sup>	0,00656 <sup>h</sup>	0,01413 <sup>j</sup>	0,00289 <sup>b,c,d,e,f,g</sup>	0,00709 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00006 <sup>a</sup>
A22	0,00024 <sup>a,b,c,d,e,f</sup>	0,00306 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup>	0,00349 <sup>a,b,c,d</sup>	0,01725 <sup>k</sup>	0,00275 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00669 <sup>d,e,f</sup>	0,00005 <sup>a</sup>
A23	0,00006 <sup>a,b,c</sup>	0,00238 <sup>a,b</sup>	0,00405 <sup>c,d</sup>	0,00427 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00284 <sup>b,c,d,e,f</sup>	0,00709 <sup>a,b,c</sup>	0,00005 <sup>a</sup>
A24	0,00038 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00270 <sup>a,b,c,d,e,f</sup>	0,00315 <sup>a</sup>	0,00557 <sup>g</sup>	0,00266 <sup>b,c,d,e,f,g</sup>	0,00569 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00007 <sup>a</sup>
A25	0,00018 <sup>a,b,c,d</sup>	0,00263 <sup>a,b,c,d,e</sup>	0,01181 <sup>k</sup>	0,00418 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00269 <sup>b,c,d,e,f,g</sup>	0,00644 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00009 <sup>a</sup>
A26	0,00005 <sup>a,b</sup>	0,00278 <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup>	0,00424 <sup>d,e</sup>	0,00529 <sup>g</sup>	0,00288 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00654 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00007 <sup>a</sup>
A27	0,00026 <sup>a,b,c,d,e,f</sup>	0,00305 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup>	0,00378 <sup>a,b,c,d</sup>	0,02044 <sup>l</sup>	0,00285 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00721 <sup>e,f,g,h</sup>	0,00005 <sup>a</sup>
A28	0,00021 <sup>a,b,c,d</sup>	0,00282 <sup>a,b,c,d,e,f,g,h</sup>	0,00404 <sup>c,d</sup>	0,00337 <sup>b,c,d,e,f</sup>	0,00279 <sup>c,d,e,f,g</sup>	0,00694 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00005 <sup>a</sup>
A29	0,00085 <sup>h,i</sup>	0,00307 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup>	0,00493 <sup>e,f,g</sup>	0,00500 <sup>f,g</sup>	0,00287 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00621 <sup>c,d,e,f</sup>	0,00011 <sup>a</sup>
A30	0,00027 <sup>a,b,c,d,e,f</sup>	0,00306 <sup>c,d,e,f,g,h,i</sup>	0,00338 <sup>a,b,c</sup>	0,00094 <sup>a</sup>	0,00273 <sup>b,c,d,e,f,g</sup>	0,00842 <sup>g,h</sup>	0,00003 <sup>a</sup>

Tabela 2.18 continuação

<b>A31</b>	0,00023 a,b,c,d,e	0,00345 <sup>i</sup>	0,00398 <sup>b,c,d</sup>	0,00351 c,d,e,f	0,00285 <sup>d,e,f,g</sup>	0,00692 c,d,e,f	0,00006 <sup>a</sup>
<b>A32</b>	0,00038 c,d,e,f	0,00325 <sup>f,g,h,i</sup>	0,00548 <sup>f,g</sup>	0,01824 <sup>k</sup>	0,00272 b,c,d,e,f,g	0,00716 <sup>e,f,g</sup>	0,00008 <sup>a</sup>

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).



**Figura 2. 16–** Concentrações médias de cada elemento para cada grupo de resíduos. Barras da mesma cor classificadas com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

As concentrações de Hg não se encontram representadas visto que se encontravam abaixo do limite de detecção do aparelho de ICP-AES (0,03 mg/L).

Comparativamente aos elementos inorgânicos formadores de cinzas, estes metais encontraram-se nas amostras em concentrações significativamente mais baixas, como se pode observar na Tabela 2.18.

O Pb, o Cu e o Zn são os metais que apresentam concentrações médias mais elevadas.

A concentração mais baixa de Pb é de  $0,005 \pm 0,000$  mg/g e foi obtida para a amostra A15 (*Prunus persica*), enquanto a concentração média mais alta é de  $0,114 \pm 0,001$  mg/g para a amostra A6 (podas de pinheiro). As diferenças significativas em termos de tipo de resíduo encontram-se entre os resíduos industriais e florestais e os resíduos agroindustriais, hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos. O valor significativamente mais elevado pertenceu aos resíduos florestais ( $0,061 \pm 0,052$  mg/g) e o valor significativamente mais baixo correspondeu aos resíduos hortofrutícolas ( $0,005 \pm 0,001$  mg/g).

No caso do Cu os desvios-padrão apresentaram um intervalo entre 0,00004 e 0,00062 e o coeficiente de variação encontra-se entre 0,03 % e 11 %. A concentração média significativamente mais elevada foi de 0,12942 mg/g e pertence à amostra A1, a concentração

média significativamente mais baixa foi de 0,00315 mg/g para a amostra A24 (*Pinus pinea*). Para as concentrações médias de Cu em termos de tipo de resíduo, verificam-se três grupos distintos: resíduos industriais e agroindustriais, resíduos florestais e hortofrutícolas e finalmente resíduos urbanos linho-celulósicos. O valor mais elevado pertence aos resíduos florestais ( $0,037 \pm 0,046$  mg/g) e o mais baixo corresponde aos resíduos urbanos linho-celulósicos ( $0,005 \pm 0,002$  mg/g).

Relativamente ao Zn, o intervalo para o desvio-padrão situou-se entre 0-0,003 e o coeficiente de variação entre 0 % e 6 %. A concentração média mais elevada obteve-se para a amostra A1 (0,14831 mg/g), enquanto a concentração média mais baixa foi de 0,00094 mg/g para a amostra A30 (*Eucalyptus globulus*).

No caso do Zn, as diferenças significativas encontram-se entre resíduos industriais e florestais e resíduos agroindustriais, hortofrutícolas e linho-celulósicos urbanos, sendo que o valor médio de concentração significativamente superior pertence aos resíduos florestais ( $0,074 \pm 0,047$  mg/g) e o valor mais baixo corresponde aos resíduos agroindustriais ( $0,007 \pm 0,008$  mg/g).

A concentração média de Cr nas amostras apresentou desvios-padrão compreendidos entre 0 e 0,00021 e coeficientes de variação no intervalo de 0 % e 11%. A concentração média significativamente mais elevada para o Cr foi de 0,01665 mg/g e pertenceu à amostra A6 (limpeza e podas de pinheiros), enquanto a concentração média significativamente mais baixa foi de 0,00000 para a amostra A18 (*Phoenix L.*). Em termos de tipo de resíduo, as diferenças significativas encontram-se entre os resíduos industriais, florestais, agroindustriais e os resíduos hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos, sendo que o valor significativamente mais elevado pertence aos resíduos florestais ( $0,007 \pm 0,006$  mg/g) e o valor significativamente menor corresponde aos resíduos urbanos linho-celulósicos ( $0,0003 \pm 0,0002$  mg/g).

Para as concentrações médias de Ni os desvios-padrão encontram-se no intervalo entre 0 e 0,00036 e os coeficientes de variação têm um intervalo de 0 %-11 %. A concentração média deste metal variou entre 0,00232 mg/g para a amostra A15 (*Prunus persica*), e 0,00627 mg/g para a amostra A1 (CDRs agroindustriais/urbanos). Todos os grupos de resíduos apresentaram diferenças significativas entre as médias das concentrações deste elemento; o valor mais elevado pertenceu aos resíduos industriais ( $0,005 \pm 0,001$  mg/g) e o valor mais baixo correspondeu aos resíduos hortofrutícolas ( $0,003 \pm 0,000$  mg/g).

Os desvios-padrão para o Cd encontram-se entre 0 e 0,0002, enquanto o coeficiente de variação exibe um intervalo entre 0 % e 6 %. A concentração média significativamente mais elevada para o Cd foi de 0,00300 mg/g e pertenceu à amostra A5 (CDRs de paletes e outros resíduos agroindustriais), enquanto a concentração média significativamente mais baixa foi de 0,00200 mg/g para a amostra A14 (*Pyrus communi*). Em termos de tipo de resíduo, a

concentração média de Cd em resíduos hortofrutícolas ( $0,002 \pm 0,000$  mg/g) foi significativamente inferior à concentração média deste elemento nos restantes grupos de resíduos, sendo que o valor mais elevado pertenceu aos resíduos florestais ( $0,003 \pm 0,000$  mg/g).

O elemento As apresentou as concentrações mais baixas comparativamente a todos os outros elementos. Os desvios-padrão associados encontram-se no intervalo de 0 a 0,00028 e os coeficientes de variação têm um intervalo entre 0 % e 14 %. A concentração média mais elevada foi de 0,00783 mg/g para a amostra A6 (Limpeza e poda de pinheiros). O valor mais elevado de As obteve-se para os resíduos florestais ( $0,002 \pm 0,000$  mg/g) e o valor mais baixo para os resíduos hortofrutícolas ( $0,00009 \pm 0,00002$  mg/g).

De acordo com Narodslawsky e colaboradores o problema dos metais pesados na utilização da biomassa tem, na sua grande maioria causas antropogénicas. Isto deve-se à poluição no geral e em particular à deposição de metais pesados nos solos (Narodoslawsky *et al.*, 1996).

A concentração de metais pesados aumenta com o aumento do período de crescimento das espécies, no caso da biomassa lenhosa (árvores, arbustos, como as amostras de resíduos hortofrutícolas, florestais e urbanos linho-celulósicas) os longos períodos de crescimento resultam numa maior acumulação destes elementos (Oberberger *et al.*, 1997).

As concentrações de metais pesados obtidas podem ainda estar relacionadas com os diferentes teores de elementos por fracção de cinza, ou seja, as concentrações de metais pesados aumentam da cinza de fundo para as cinzas volantes, para a maioria dos elementos ambientalmente relevantes (Oberberger *et al.*, 1997). As cinzas em questão têm origem da determinação do teor de cinza, não existindo análise das cinzas volantes.

#### **2.3.1.4 Poder calorífico superior (PCS)**

##### *2.3.1.4.1 Medição do poder calorífico superior por calorimetria*

O PCS é provavelmente a característica que melhor define a adequação da biomassa para o seu uso como combustível, sendo influenciado pelos parâmetros da caracterização imediata e elementar da biomassa e estando relacionado com a origem e características estruturais da matéria-prima.

A medição do PCS das amostras de biomassa foi realizada num calorímetro isoperibólico. Os valores obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA unidireccional, SPSS) para verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre os valores obtidos. A definição de grupos homogéneos foi efectuada através do teste de Tukey. Os valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se representados na Tabela 2.19.

**Tabela 2. 19–** Valores de PCS (MJ/kg) medidos experimentalmente.

Amostra	PCS <sub>medido</sub> (MJ/kg)	Amostra	PCS <sub>medido</sub> (MJ/kg)
A1	19,52±0,01 <sup>i</sup>	A17	19,35±0,01 <sup>i</sup>
A2	17,59±0,01 <sup>f</sup>	A19	17,74±0,01 <sup>g</sup>
A3	18,03±0,01 <sup>h</sup>	A20	16,14±0,01 <sup>c</sup>
A4	16,44±0,01 <sup>c</sup>	A21	17,74±0,01 <sup>g</sup>
A5	17,46±0,01 <sup>e,f</sup>	A22	16,96±0,01 <sup>c,d</sup>
A6	17,84±0,01 <sup>g</sup>	A23	16,06±0,01 <sup>g,h</sup>
A7	17,57±0,01 <sup>f</sup>	A24	17,94±0,01 <sup>c</sup>
A8	19,41±0,01 <sup>i</sup>	A25	17,74±0,01 <sup>g,h</sup>
A9	19,77±0,01 <sup>i</sup>	A26	18,28±0,01 <sup>g,h</sup>
A10	12,32±0,01 <sup>a</sup>	A27	17,76±0,01 <sup>g</sup>
A11	20,52±0,01 <sup>i</sup>	A28	16,15±0,01 <sup>c</sup>
A12	18,50±0,01 <sup>h</sup>	A29	17,05±0,01 <sup>d</sup>
A13	17,57±0,01 <sup>f</sup>	A30	17,05±0,01 <sup>d</sup>
A14	17,23±0,01 <sup>e</sup>	A31	15,80±0,01 <sup>b</sup>
A15	18,05±0,01 <sup>h</sup>	A32	17,99±0,01 <sup>g,h</sup>
A16	18,27±0,01 <sup>h</sup>		

**Nota:** Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

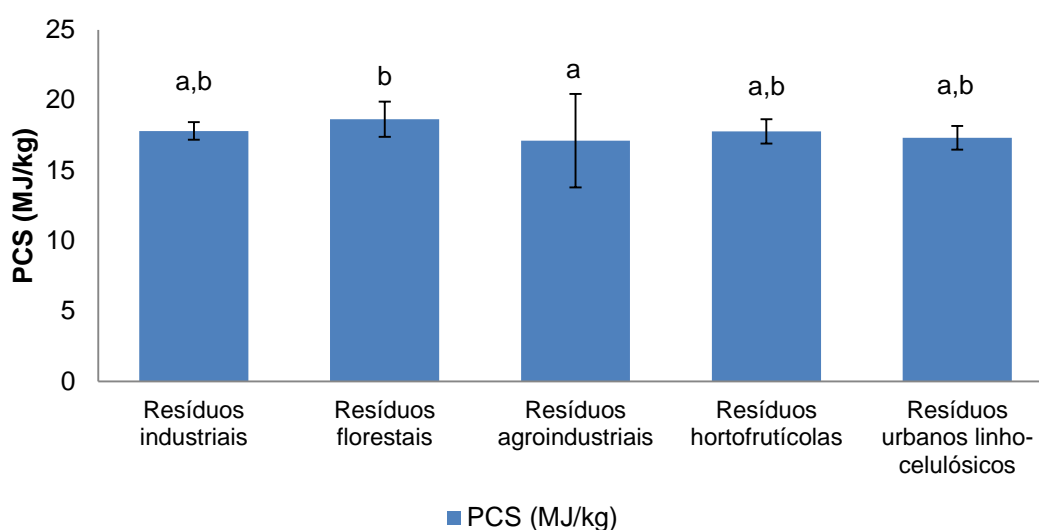
Os PCS medidos encontraram-se num intervalo de  $12,32 \pm 0,01$  MJ/kg e  $20,52 \pm 0,01$  MJ/kg. O valor médio significativamente mais baixo pertenceu à amostra A10 (bagaço de azeitona, 2014) e o valor médio significativamente mais elevado correspondeu à amostra A11 (bagaço de azeitona, 2012), ambas pertencentes ao grupo de resíduos agroindustriais. A grande diferença entre as duas amostras residuiu no seu teor de humidade, que foi de  $41,46 \pm 1,15$  % m/m bh, para a amostra A10 e de  $12,78 \pm 2,67$  % m/m bh para a amostra A11. A amostra A10 tratava-se de bagaço de azeitona fresco, apenas seco ao ar, o que não retirou toda a água e componentes voláteis presentes na amostra, afectando significativamente a sua caracterização e poder calorífico. De acordo com diversos autores (García *et al.*, 2012; Jenkins *et al.*, 1998; Molino *et al.*, 2014; García *et al.*, 2014), se existe mais água para evaporar na matéria-prima, mais calor é consumido nesse processo, resultando numa redução do poder calorífico inferior do combustível.

Os valores de PCS também podem ser correlacionados com o teor de cinzas. De acordo com Jenkins *et al.* (1998), madeiras com teores de cinzas inferiores a 1% têm valores de PCS perto de 20 MJ/kg, cada 1% de aumento no teor de cinzas traduz-se num decréscimo de 0,2 MJ/kg no PCS, isto porque a cinza não contribui para o calor libertado durante a combustão, embora alguns elementos das cinzas possam ser catalisadores da decomposição térmica. A amostra A4 (pó de cortiça) apresenta um valor de PCS de  $16,44 \pm 0,01$  MJ/kg, sendo a amostra que apresentou um teor de cinzas mais elevado ( $9,40 \pm 0,25$  % m/m bs). No caso da amostra A9 (madeira de acácia) sucede o fenómeno contrário, visto que esta biomassa apresentou um teor de cinzas mais baixo de todas as amostras ( $0,57 \pm 0,08$  % m/m bs) e possui um PCS elevado de  $19,77 \pm 0,01$  MJ/kg.



A concentração de carbono na biomassa correlaciona-se positivamente com o PCS, ao passo que o teor de oxigénio se correlaciona negativamente, o que justifica o facto de a madeira e biomassa lenhosa possuírem poderes caloríficos superiores à biomassa herbácea (Vargas-Moreno *et al.*, 2012). Cada 1% de aumento no teor de carbono eleva o poder calorífico em cerca de 0,39 MJ/kg (Jenkins *et al.*, 1998). O teor de carbono mais baixo pertence à amostra A21 (*Prunus cerasifera var pissardii*), bem como o teor de oxigénio mais elevado ( $23,67 \pm 0,51$  % m/m bs e  $69,16 \pm 0,45$  % m/m bs, respectivamente), com um PCS correspondente de  $17,74 \pm 0,01$  MJ/kg. Em comparação seria de esperar que a biomassa com o teor de carbono mais elevado apresentasse um poder calorífico superior mais elevado, no entanto tal não se verifica. A amostra A29 (*Olea europeae*) embora possua um teor de carbono de  $48,69 \pm 0,23$  % m/m bs, possui um PCS de  $17,05 \pm 0,01$  MJ/kg e efectivamente o PCS determinado para esta amostra encontra-se abaixo do mencionado na literatura (García *et al.*, 2014).

Os PCS medidos foram também tratados estatisticamente por análise de variância (ANOVA unidireccional, SPSS) agrupados por tipo de resíduo. Este tratamento encontra-se representado na Figura 2.17.



**Figura 2. 17**– Valores médios de PCS (MJ/kg) para cada grupo de resíduos.

Nota: Barras classificados com letras diferentes apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Verifica-se que o valor significativamente mais elevado de PCS se encontra nos resíduos florestais ( $18,64 \pm 1,25$  MJ/kg) e que o valor médio significativamente mais baixo pertence aos resíduos agroindustriais ( $17,11 \pm 3,33$  MJ/kg), no entanto, através dos dados individuais de cada amostra é possível perceber que a amostra A10 é a responsável por este valor médio de PCS nos resíduos agroindustriais.

Relativamente aos resíduos florestais, os valores obtidos podem também estar relacionados com o facto de alguns dos resíduos terem origem em espécies ricas em óleos e resinas (*E. globulus* ou *C. ladanifer*). De acordo com Demirbas (2001), os extractivos (componentes não estruturais da biomassa como gorduras, açúcares, ceras, pectinas, terpenos, resinas e ácidos

gordos) aumentam o poder calorífico da biomassa, sendo que os terpenos e as resinas em particular afectam significativamente este parâmetro. Este autor estabeleceu também uma correlação positiva entre o teor de lenhina e o PCS. Assim sendo, biomassas com maiores concentrações de extractivos e/ou maior teor de lenhina terão poderes caloríficos mais elevados.

Não se encontram diferenças estatísticas significativas entre os resíduos industriais, hortofrutícolas e urbano linho-celulósicos. Os resíduos industriais e os resíduos urbanos linho-celulósicos são grupos com uma heterogeneidade de matérias-primas muito elevada, justificando assim os valores obtidos para os seus PCS.

#### 2.3.1.4.2 Estimativa de poder calorífico através das análises imediata e elementar: correlação com o PCS medido

Como já foi referido, a determinação experimental do PCS requer equipamento dispendioso e operadores treinados. Uma forma de contornar estes requisitos é a utilização de equações que relacionam os parâmetros da análise aproximada e elementar para calcular o PCS.

De forma a poder comparar estas duas opções o poder calorífico superior (PCS) das amostras de biomassa foi estimado utilizando equações de diferentes autores (Equações 2.9-2.16), com base nos valores dos parâmetros obtidos a partir da análise aproximada e elementar (Tabela 2.20).

**Tabela 2. 20**– Equações utilizadas para o cálculo do PCS.

		<b>Equação</b>	<b>Referência</b>
Análise aproximada	Eq. 2.9	$PCS (MJ/kg) = 0,196CF + 14,119$	Dermibas, 1997
	Eq. 2.10	$PCS (MJ/kg) = -3,0368 + 0,22MV + 0,2601CF$	Sheng <i>et al.</i> , 2005
	Eq. 2.11	$PCS (MJ/kg) = 0,1905MV + 0,2521CF$	Yin, 2011
	Eq. 2.12	$PCS (MJ/kg) = 0,3536CF + 0,1559MV + 0,0078A$	Parikh <i>et al.</i> , 2005
Análise Elementar	Eq. 2.13	$PCS (MJ/kg) = 0,3259C + 3,4597$	Sheng <i>et al.</i> , 2005
	Eq. 2.14	$PCS (J/kg) = (3,55C^2 - 232C - 2230H + 51,2C) \times (H + 131N + 20600)$	Fiedl <i>et al.</i> , 2001
Análise aproximada e Elementar	Eq. 2.15	$PCS (MJ/kg) = 0,3491C + 1,17H + 1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A$	Channiwalla <i>et al.</i> , 2005
	Eq. 2.16	$PCS (J/kg) = 341C + 1323H + 68S - 15,3A - 120 (O + N)$	Bridgwater <i>et al.</i> , 1986

Na Tabela 2.21 encontram-se os valores de PCS médios obtidos através destas equações e os respectivos valores de PCS medido experimentalmente.

**Tabela 2. 21**– Valores de PCS obtidos a partir das equações 2.9-2.16 e da sua medição experimental.

Amostra	Eq. 2.9	Eq. 2.10	Eq. 2.11	Eq. 2.12	Eq. 2.13	Eq. 2.14	Eq. 2.15	Eq. 2.16	PCS <sub>medido</sub> (MJ/kg)
A1	16,65	16,69	17,32	16,10	17,86	17,69	16,58	15,96	19,52±0,01
A2	17,11	17,36	17,95	16,96	18,73	18,99	18,54	17,86	17,59±0,01
A3	17,26	17,64	18,22	17,29	18,10	18,22	18,04	17,43	18,03±0,01
A4	16,74	14,22	15,21	14,49	18,19	17,88	16,94	16,35	16,44±0,01
A5	17,00	16,49	17,19	16,25	17,69	17,67	17,45	16,86	17,46±0,01
A6	16,87	15,87	16,64	15,72	17,32	16,95	16,53	16,08	17,84±0,01
A7	16,49	15,77	16,50	15,31	18,65	18,53	18,72	18,40	17,57±0,01
A8	16,04	14,37	15,23	13,94	19,01	19,27	90,26	19,53	19,41±0,01
A9	16,27	14,39	15,28	14,12	18,57	18,51	19,08	18,82	19,77±0,01
A10	15,93	10,09	11,54	10,82	15,35	14,25	15,94	15,73	20,52±0,01
A11	16,91	16,63	17,30	16,27	16,77	16,19	17,47	17,23	12,32±0,01
A12	18,82	15,82	16,89	17,40	18,57	18,61	17,56	16,80	18,50±0,01
A13	16,17	11,90	13,13	12,31	18,11	17,87	17,88	17,50	17,57±0,01
A14	16,12	10,45	11,88	11,25	18,00	17,78	17,52	17,08	17,23±0,01
A15	16,45	12,59	13,76	13,04	18,25	18,14	17,77	17,26	18,05±0,01
A16	16,49	12,41	13,61	12,94	18,54	18,43	18,34	17,93	18,27±0,01
A17	17,08	16,87	17,53	16,61	16,95	16,50	15,47	14,99	19,35±0,01
A19	15,51	12,40	13,46	12,07	18,11	17,87	17,88	17,57	17,74±0,01
A20	16,65	16,36	17,03	15,86	17,74	17,52	17,92	16,18	16,14±0,01
A21	16,80	11,70	13,05	12,71	17,64	17,46	16,74	7,60	17,74±0,01
A22	16,21	13,35	14,38	13,35	11,17	11,08	8,20	16,46	16,96±0,01
A23	16,30	16,74	17,31	15,82	17,32	16,97	16,85	14,77	16,06±0,01
A24	16,72	16,27	16,96	15,85	17,14	16,89	15,39	18,00	17,94±0,01
A25	16,12	15,38	16,11	14,70	18,43	18,28	18,35	15,89	17,74±0,01
A26	16,39	14,40	15,31	14,25	17,36	17,00	16,33	13,33	18,28±0,01
A27	16,09	16,95	17,46	15,79	15,93	15,68	13,94	16,54	17,76±0,01
A28	15,39	14,65	15,38	13,55	17,85	17,60	17,01	14,42	16,15±0,01
A29	16,64	17,00	17,58	16,29	16,58	16,19	14,93	19,87	17,05±0,01
A30	16,17	16,75	17,29	15,71	19,33	19,66	20,21	17,02	17,05±0,01
A31	15,96	15,05	15,81	14,36	17,89	17,59	17,39	16,02	15,80±0,01
A32	16,22	16,70	17,26	15,73	17,39	17,08	16,53	16,31	17,99±0,01

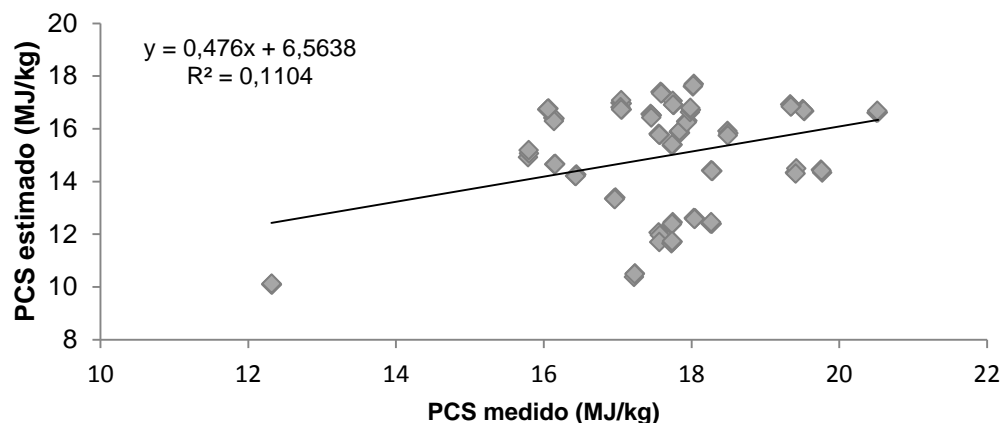
Uma forma de verificar correlações entre diferentes variáveis é através do coeficiente de correlação de Pearson ( $\rho$ ), que mede o grau (se existe ou não e com que intensidade) e o sinal (positivo ou negativo) da correlação.

Em termos estatísticos, a correlação perfeita ocorre quando  $\rho=1$  para as duas variáveis em estudo e quando  $\rho=0$  não existe correlação. No entanto  $\rho$  pode tomar diversos valores entre 0 e 1, pelo que a avaliação de coeficiente é feita da seguinte forma (Callegari-Jacques, 2003):

- $0,00 < \rho < 0,30$ , existe uma correlação linear fraca;
- $0,30 \leq \rho < 0,60$ , existe uma correlação linear moderada;
- $0,60 \leq \rho < 0,90$ , existe uma correlação linear forte;
- $0,90 \leq \rho < 1,00$ , existe uma correlação linear muito forte.

Os coeficientes de correlação de Pearson foram calculados os valores de PCS medidos e para os valores avaliados por cada uma das equações seleccionadas. A Figura 2.18

corresponde ao gráfico utilizado para estabelecer a comparação entre o PCS medido experimentalmente e o PCS estimado a partir da equação 2.10. Este procedimento foi utilizado para todas as equações.



**Figura 2. 18**– Gráfico da comparação entre o PCS medido experimentalmente e o PCS determinado a partir da equação 2.10.

A correlação entre equações foi realizada para equações pertencentes ao mesmo grupo, isto é, as correlações foram realizadas para equações com parâmetros de análise aproximada, equações com parâmetros de análise elementar e equações com ambos os parâmetros, não se estabelecendo correlações entre diferentes grupos.

O coeficiente de correlação de Pearson corresponde à raiz quadrada do valor obtido para  $R^2$  a partir das regressões lineares realizadas para as equações utilizadas e o PCS medido e entre si (Tabela 2.22).

**Tabela 2. 22**– Coeficientes de correlação de Pearson, para as equações de cálculo do PCS e PCS<sub>medido</sub>.

	Eq. 2.9	Eq. 2.10	Eq. 2.11	Eq. 2.12	Eq. 2.13	Eq. 2.14	Eq. 2.15	Eq. 2.16	PCS (MJ/kg)
Eq. 2.9	1	0,385	0,427	0,633	-	-	-	-	0,037
Eq. 2.10		1	<b>0,999</b>	<b>0,958</b>	---	---	---	---	0,235
Eq. 2.11			1	<b>0,970</b>	---	---	---	---	0,228
Eq. 2.12				1	---	---	---	---	0,186
Eq. 2.13					1	<b>0,989</b>	---	---	0,040
Eq. 2.14						1	---	---	0,051
Eq. 2.15							1	0,403	0,222
Eq. 2.16								1	0,519
PCS (MJ/kg)									1

Através da Tabela 2.22 é possível verificar que as equações com parâmetros da análise aproximada (2.10, 2.11 e 2.12) apresentam uma correlação linear muito forte entre si ( $\rho=0,958$ ,

$\rho=0,970$  e  $\rho=0,999$ ) mas não com a Eq. 2.9, caso em que existe uma correlação linear moderada ( $\rho=0,385$ ,  $\rho=0,427$  para as equações 2.10 e 2.11) e uma correlação linear forte ( $\rho=0,633$  para a equação 2.12).

As equações 2.13 e 2.14 possuem uma correlação linear muito forte com  $\rho=0,989$ , no entanto a correlação de ambas com o PCS medido é fraca ( $\rho=0,040$  e  $\rho=0,051$ , respectivamente).

Para as equações que utilizam tanto parâmetros da análise aproximada como parâmetros da análise elementar (2.15 e 2.16) a correlação linear entre ambas é moderada ( $\rho=0,403$ ), sendo que a equação 2.16 apresenta também uma correlação linear moderada com o PCS medido ( $\rho=0,519$ ).

De acordo com a literatura, seria de esperar uma melhor correlação entre as equações que utilizam parâmetros da análise elementar e o PCS medido do que com as restantes equações (Vargas-Moreno *et al.*, 2012, Yin, 2011; Sheng *et al.*, 2005), no entanto tal não se verifica para as biomassas analisadas neste trabalho, sendo a equação 2.16 de Bridgwater *et al.* (1986), que contabiliza os teores de C, O, N, H, S e o teor de cinzas, aquela para a qual se obteve a melhor correlação com  $\rho=0,519$  uma correlação moderada.

Estes resultados podem estar relacionados com o espectro de amostras de biomassa utilizadas neste trabalho, visto que quanto maior a diversidade das amostras maiores serão os erros significativos na estimativa do PCS (Parikh *et al.*, 2002).

Assim sendo, de acordo com os resultados obtidos, as correlações, por tipo de equação, em ordem decrescente são: equações de análise aproximada < equações de análise elementar < equações de análise aproximada e elementar .

Como as estimativas de PCS estão directamente relacionadas com os tipos de amostra para os quais foram equacionadas, na Tabela 2.23 encontram-se os valores do coeficiente de correlação de Pearson para cada equação relativamente aos PCS medido para os diferentes grupos de resíduos utilizados.

**Tabela 2. 23**– Coeficientes de correlação de Pearson, para as médias do PCS avaliadas pelas diferentes equações em relação ao PCS medido para os diferentes grupos de resíduos.

Equação	PCS <sub>medido</sub> (MJ/kg)				
	Resíduos Industriais	Resíduos Florestais	Resíduos Agroindustriais	Resíduos hortofrutícolas	Resíduos urbanos linho-celulósicos
<b>Eq. 2.9</b>	0,584	0,977*	0,768*	0,898	0,008*
<b>Eq. 2.10</b>	0,566	0,969*	0,736*	0,951	0,010
<b>Eq. 2.11</b>	0,457	0,922*	0,565*	0,921	0,116
<b>Eq. 2.12</b>	0,165*	0,718*	0,076	0,787	0,424
<b>Eq. 2.13</b>	0,292*	0,518	0,171*	0,898	0,148*
<b>Eq. 2.14</b>	0,168*	0,560	0,173*	0,922	0,152*
<b>Eq. 2.15</b>	0,251*	0,477	0,646*	0,738	0,119*
<b>Eq. 2.16</b>	0,266	0,647	0,851	0,664	0,111

Nota: (\*) correlação negativa

Quando se consideraram os valores médios do PCS para cada grupo de biomassas residuais observaram-se correlações mais fortes entre os valores medidos experimentalmente e os valores estimados por equações traduzidas num aumento nos valores de  $\rho$ , talvez porque as variações individuais dependentes de características particulares de uma dada biomassa se diluem na média calculada para as biomassas de mesmo grupo.

Para os resíduos industriais, as equações 2,9, 2,10 e 2,11 apresentam uma correlação linear moderada, com valores para o coeficiente de correlação de Pearson de  $\rho=0,584$ ,  $\rho=0,566$  e  $\rho=0,457$ , respectivamente.

As equações 2.9, 2.10 e 2.11 apresentam uma correlação linear muito forte para os resíduos florestais ( $\rho=0,977$ ,  $\rho=0,969$  e  $\rho=0,922$ , respectivamente, a equação 2.12 apresenta uma correlação forte ( $\rho=0,718$ ) e as equações 2.13 e 2.14 apresentam uma correlação linear moderada ( $\rho=0,518$ ,  $\rho=0,560$ ).

Em relação aos PCS medidos para os resíduos agroindustriais as equações 2.9, 2.10, 2.15 e 2.16 apresentam correlações lineares fortes com valores de  $\rho=0,768$ ,  $\rho=0,736$ ,  $\rho=0,646$  e  $\rho=0,851$ . Existe uma correlação linear fraca para as equações 2.13 e 2.14 ( $\rho=0,171$  e  $\rho=0,173$ , respectivamente).

Os resíduos hortofrutícolas apresentam menores oscilações entre os valores obtidos para o coeficiente de correlação de Pearson, sendo que as equações 2.9, 2.12, 2.13, 2.15 e 2.16 apresentam uma correlação forte com valores de  $\rho=0,898$ ,  $\rho=0,787$ ,  $\rho=0,898$ ,  $\rho=0,738$  e  $\rho=0,664$ , respectivamente. As restantes equações apresentam uma correlação linear muito forte, a equação 2.10 apresentam um valor de  $\rho=0,951$ , a equação 2.11 um valor de  $\rho=0,921$  e a equação 2.14  $\rho=0,922$ .

Relativamente aos resíduos urbanos linho-celulósicos todas as equações apresentam uma correlação linear fraca com o PCS medido, sendo que a única equação com uma correlação linear moderada é a equação 2.13, com  $\rho=0,424$ .

As equações utilizadas neste trabalho apresentam um melhor desempenho para biomassas lenhosas, como é o caso de alguns resíduos florestais e dos resíduos hortofrutícolas. Os coeficientes de correlação obtidos para os resíduos urbanos linho-celulósicos prendem-se com o facto de se tratar de um grupo bastante heterogéneo, com variações significativas entre os diferentes parâmetros das análises imediata e elementar.

A utilização de equações para estimar o PCS apresenta algumas desvantagens:

- As equações foram derivadas a partir de equações utilizadas para combustíveis fósseis (Sheng *et al.*, 2005);
- Devem ser aplicadas para tipos específicos de biomassa, devido à grande variedade deste biocombustível (Yin, 2011; Vargas-Moreno *et al.*, 2012; Channiwalla *et al.*, 2002);
- São válidas para biomassas com um poder calorífico análogo ao das amostras utilizadas no estabelecimento das equações (Friedl *et al.*, 2011)

Apesar das desvantagens apresentadas e dos coeficientes de correlação de Pearson calculados, a equação 2.10 de Sheng *et al.* (2005), apresentou a melhor correlação com o PCS medido para todas as amostras (Tabela 2.21). Além disso Vargas-Moreno e co-autores indicam que esta equação abrange uma maior variedade de biomassas em relação às outras equações analisadas (Vargas-Moreno *et al.*, 2012). Assim sendo, a equação 2.10 será utilizada ao longo deste trabalho, sempre que se tratar de estimar o valor de PCS com base nos parâmetros da análise aproximada. Para calcular os PCS com parâmetros da análise elementar utilizar-se-á a Equação 2.14 de Friedl *et al.* (2001), por ter apresentado uma melhor correlação comparativamente à Equação 2.13 para parâmetros de análise elementar.

#### **2.4.2 Caracterização dos peletes**

Tendo em conta as características registadas anteriormente para as diferentes biomassas analisadas testou-se a produção de peletes com incorporação destes resíduos de biomassa segundo dois princípios estratégicos:

- Efectuar misturas das diferentes biomassas residuais com a mesma origem pois esta opção faz sentido do ponto de vista logístico e verificou-se que em cada grupo de biomassas existiam elementos com características vantajosas do ponto de vista do poder calorífico e do potencial de originar emissões gasosas ou depósitos.
- Efectuar misturas entre diversas biomassas e resíduos linho-celulósicos de origem industrial pois estes são não só produzidos em larga escala como apresentaram diversas características favoráveis podendo compensar aspectos menos positivos de algumas biomassas.

Os peletes produzidos foram posteriormente caracterizados quanto à sua composição, propriedades mecânicas e comportamento em combustão.

O aspecto dos peletes utilizados neste trabalho encontra-se representado na Figura 2.19.



**Figura 2. 19-** Peletes utilizados neste trabalho: A- 100% Mix CMC 1; B- 100% Mix CMC 2; C- 50% *A.dealbata* + 50% *V.vinifera*; D- 25% *C.ladanifer* + 75% Mix CMC 1; E- 25% *E.globulus* + 75% Mix CMC 1; F- 100% *E.globulus*; G- 100% Frutícolas; H- 100% Urbanos.

É possível observar que, relativamente à coloração, todos os peletes apresentaram uma cor castanha, variando a tonalidade de acordo com a sua formulação. Todos os peletes apresentaram uma superfície lisa e brilhante.

Relativamente a dimensões, os *peletes* 100% Mix CMC 2 e os peletes 50% *A.dealbata* + 50% *V. vinifera* possuíam um diâmetro de 6 mm, inferior a todos os outros *peletes* cujo diâmetro era de 8 mm.

Os peletes 100% Mix CMC 1, 25% *C.ladanifer* + 75% Mix CMC 1 e 25% *E.globulus* + 75% Mix CMC 1 apresentaram-se mais friáveis e era visível desfragmentação dos peletes e consequente depósito de pó nos sacos.

Os peletes 50% *A.dealbata* + 50% *V.vinifera* apresentaram uma elevada rigidez, sendo difícil quebrá-los e tornando a sua moagem problemática.

#### **2.4.2.1 Análise aproximada e elementar dos peletes de biomassa residual**

A composição aproximada e elementar dos peletes em estudo, foi determinada e comparada com idênticos parâmetros referentes a peletes de 100% pinho manufacturados e comercializados em Portugal (Tabela 2.24).

Encontraram-se, diferenças significativas entre as médias da humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo avaliadas para todos os peletes analisados e os parâmetros da análise aproximada ( $p < 0,05$ , em todos os parâmetros).



**Tabela 2. 24**– Valores médios e desvios padrão obtidos para a composição aproximada dos peletes de biomassa residual.

Formulação	M (% m/m, tq)	MV (% m/m, bs)	A (% m/m, bs)	CF (% m/m, bs)	PCS (MJ/Kg)
100% Mix CMC 1	8,85 ± 0,04 <sup>d</sup>	71,65 ± 0,48 <sup>b</sup>	5,08 ± 0,28 <sup>e</sup>	14,43±0,46 <sup>a,b,c</sup>	16,61±0,07
100% Mix CMC 2	7,24 ± 0,08 <sup>b</sup>	74,72 ± 0,50 <sup>c</sup>	3,49±0,22 <sup>b,c</sup>	14,56±0,38 <sup>a,b,c</sup>	17,32±0,04
50% <i>A. dealbata</i> + 50% <i>V. vinifera</i>	8,48±0,12 <sup>c,d</sup>	75,61 ± 0,33 <sup>c</sup>	1,61 ± 0,05 <sup>a</sup>	14,30 ± 0,28 <sup>a,b</sup>	17,45±0,00
25% <i>C. ladanifer</i> + 75% Mix CMC 1	8,34±0,36 <sup>c,d</sup>	71,74 ± 0,38 <sup>b</sup>	4,23 ± 0,26 <sup>d</sup>	15,90 ± 0,26 <sup>c</sup>	17,01±0,06
25% <i>E. globulus</i> + 75% Mix CMC 1	7,75±0,41 <sup>b,c</sup>	71,52 ± 0,27 <sup>b</sup>	5,13 ± 0,30 <sup>e</sup>	15,60±0,35 <sup>b,c</sup>	16,88±0,08
100% <i>E. globulus</i>	9,27 ± 0,30 <sup>d</sup>	69,35 ± 0,76 <sup>a</sup>	7,75 ± 0,22 <sup>f</sup>	13,62 ± 0,98 <sup>a</sup>	15,89±0,09
100% Frutícolas	6,90 ± 0,59 <sup>b</sup>	74,82 ± 0,83 <sup>c</sup>	3,58 ± 0,10 <sup>c</sup>	15,79 ± 0,79 <sup>b,c</sup>	17,67±0,02
100% Urbanos	5,66 ± 0,40 <sup>a</sup>	77,33 ± 0,48 <sup>d</sup>	2,95±0,08 <sup>b</sup>	14,91 ± 0,58 <sup>a,b</sup>	17,99±0,05
100% Pinho (Rabaçal <i>et al.</i> , 2013)	7,3	80,5	1,3	10,9	20,54

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Relativamente ao teor de humidade, o valor mais elevado obteve-se para os peletes de 100% *E. globulus* ( $9,27 \pm 0,30$  % m/m), e o valor mais baixo para os peletes 100% Urbanos ( $5,66 \pm 0,040$  % m/m). Como tem vindo a ser referido ao longo deste trabalho, as características dos peletes dependem fortemente da matéria-prima com que foram formulados e este facto reflecte-se nos valores obtidos: enquanto a biomassa de *E. globulus* utilizada na formulação dos respectivos peletes consistia maioritariamente de rama de eucalipto, a mistura de biomassas residuais de espaços verdes urbanos e utilizada na formulação dos peletes 100 % Urbanos incluía mais ramos lenhosos e portanto é expectável que apresente um valor mais baixo em termos de humidade (Orbenberger *et al.*, 2006).

Nenhum dos peletes estudados apresentou um teor de humidade superior a 10 %, valor limite definido nos parâmetros de qualidade da BS EN 14961-1:2010. Comparativamente aos peletes de referência (100% pinho), obtiveram-se teores de humidade mais baixos para os peletes 100% Mix CMC 2, 100% Frutícolas e 100% Urbanos.

De acordo com Gillespie e colaboradores, o teor de humidade afecta o poder calorífico das amostras, na medida em que quanto maior o teor de água do combustível, maior será a diferença entre o seu poder calorífico superior e inferior ou efectivo. Um teor de humidade elevado também afecta negativamente a temperatura adiabática de combustão, aumentando o tempo de residência na câmara de combustão e eventualmente contribuindo para um aumento das emissões gasosas (Gillespie *et al.*, 2013).

O valor mais elevado do teor de matéria volátil foi obtido para os peletes 100% Urbanos ( $77,33 \pm 0,48$  % m/m) enquanto os peletes 100% *E. globulus* apresentaram o valor mais baixo deste parâmetro ( $69,35 \pm 0,76$  % m/m). Estes resultados estão em concordância com a análise prévia das biomassas, que atribuiu um teor de matéria volátil de  $66,96 \pm 1,13$  % m/m) à

amostra A9 de *E. globulus* e teores entre  $50,39 \pm 0,38$  % m/m e  $78,33 \pm 0,83$  % m/m às biomassas utilizadas na formulação dos peletes 100% Urbanos.

O teor de cinzas foi o parâmetro para o qual as diferenças entre os peletes são mais evidentes. Este parâmetro registou o valor mais elevado para os peletes 100% *E. globulus*, com  $7,75 \pm 0,22$  % m/m, o que era expectável dadas as características da biomassa de *E. globulus*. Por outro lado, os peletes 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera* apresentaram o teor de cinzas significativamente mais baixo com um valor de  $1,61 \pm 0,05$  % m/m provavelmente por influência das características da biomassa de acácia (*A. dealbata*). O teor de cinzas depende essencialmente da matéria incorporada nos peletes, sendo superior no caso de folhas ou cascas de árvore. O valor obtido para os peletes 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera* pode relacionar-se com o valor obtido para o mesmo parâmetro na biomassa de *A. dealbata* que foi de  $0,54 \pm 0,05$  % m/m. O aumento verificado relativamente à biomassa pode justificar-se com a utilização de *V. vinifera* na formulação destes peletes. De acordo com Mediavilla *et al.* (2009), o valor do teor de cinzas para esta espécie ronda os 7,1 %.

Relativamente à norma BS EN 14961-1:2010, que admite valores para o teor de cinzas desde 0,7 % até 6 %, o único tipo de peletes a ultrapassar o valor máximo foram os peletes 100% *E. globulus*, no entanto, nenhuma formulação analisada atingiu o valor mínimo, logo estes peletes não poderiam ser englobados na categoria A1 para uso doméstico (Orbenberger *et al.*, 2010).

O teor de carbono fixo dos peletes oscilou entre o valor de  $13,62 \pm 0,98$  % m/m obtido para os peletes 100% *E. globulus* e o valor de  $15,90 \pm 0,26$  % m/m obtido para os peletes 25% *C. ladanifer* + 75% Mix CMC 1. Este é um exemplo de uma aplicação de um resíduo industrial misto que se traduziu num valor elevado do conteúdo de carbono do combustível final.

Todos os peletes produzidos com biomassa residual apresentam teores de carbono fixo superiores ao valor de referência dos peletes 100 % pinho (10,9 % m/m).

O poder calorífico superior (PCS) foi determinado, para cada tipo de pelete, através da correlação estabelecida por Sheng *et al.* (2005) utilizando os parâmetros da análise aproximada e verifica-se que o valor máximo de PCS obtido se registou nos peletes 100% Urbanos e o menor valor de PCS ocorreu nos peletes 100% *E. globulus*. Nenhum dos peletes analisados igualou ou superou o valor de PCS dos peletes de referência, pois apesar de apresentarem valores superiores de carbono fixo têm maior teor de humidade e de cinzas e menor teor de matéria volátil o que afecta negativamente o seu poder calorífico.

No cômputo geral da análise aproximada, os peletes 100 % *E. globulus* tiveram o pior desempenho em termos de teor de humidade, teor de cinzas e poder calorífico superior. Assim, deverá considerar-se que 100% não será a taxa ideal de utilização deste resíduo.

Sabendo que um elevado teor de carbono fixo e um baixo teor de cinzas são também parâmetros determinantes para a obtenção de um elevado poder calorífico e bom funcionamento do processo de combustão, é possível constatar, a partir desta análise aproximada, que os peletes 100 % Urbanos e 100 % Frutícolas são bons candidatos para a realização de testes em caldeira.

A composição elementar dos oito peletes produzidos foi avaliada e as respectivas concentrações de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foram expressas em percentagem de massa e são apresentadas na Tabela 2.25.

Verifica-se que existem diferenças significativas entre os diferentes tipos de peletes em análise e os parâmetros medidos, à excepção do teor de enxofre ( $p=1$ ).

O teor de carbono é um parâmetro preponderante na qualidade combustível dos peletes. De acordo com a Tabela 2.25 o valor mais elevado para este parâmetro correspondeu aos peletes 100 % Urbanos ( $48,39 \pm 0,05$  % m/m) seguindo-se os peletes 100% Frutícolas com um valor também superior a 48 %; ambos apresentaram valores superiores ao valor de 46 % dos peletes de referência (100 % pinho).

De realçar que não se encontrou na literatura qualquer referência à produção de peletes a partir destes dois tipos de biomassas provenientes da limpeza de espaços verdes urbanos e das podas de pomares de frutas. O elevado teor de carbono encontrado nestes peletes pode ser um argumento válido para que as entidades gestoras destes resíduos considerem esta via da sua valorização energética.

Os peletes de 100% *E. globulus* apresentaram o valor mais baixo do teor de carbono  $37,68 \pm 0,08$  % m/m mas a incorporação da correspondente biomassa numa percentagem mais baixa nos peletes 25% *E. globulus* e 75% Mix CMC 1 traduziu-se num aumento do teor de carbono para um valor de  $45,80 \pm 0,21$  % m/m.

**Tabela 2. 25-** Composição elementar dos peletes produzidos e dos peletes de referência (100% pinho).

Formulação	N (% m/m)	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)*	PCS (MJ/Kg)
100% Mix CMC 1	$2,29 \pm 0,05^c$	$43,82 \pm 0,17^b$	$5,90 \pm 0,13^b$	$0,00 \pm 0,00$	$48,00 \pm 0,01^d$	$17,74 \pm 0,06$
100% Mix CMC 2	$2,75 \pm 0,07^d$	$44,53 \pm 0,62^b$	$6,00 \pm 0,06^b$	$0,00 \pm 0,00$	$46,73 \pm 0,49^{b,c}$	$17,97 \pm 0,20$
50% <i>A. dealbata</i> + 50% <i>V. vinifera</i>	$0,54 \pm 0,00^a$	$47,16 \pm 0,15^d$	$6,35 \pm 0,01^c$	$0,00 \pm 0,00$	$45,96 \pm 0,16^{a,b}$	$18,83 \pm 0,05$
25% <i>C. ladanifer</i> + 75% Mix CMC 1	$2,13 \pm 0,06^c$	$44,53 \pm 0,41^b$	$5,85 \pm 0,02^b$	$0,00 \pm 0,00$	$47,50 \pm 0,49^{c,d}$	$17,97 \pm 0,13$
25% <i>E. globulus</i> + 75% Mix CMC 1	$1,89 \pm 0,12^b$	$45,80 \pm 0,21^c$	$6,28 \pm 0,10^c$	$0,00 \pm 0,00$	$46,04 \pm 0,42^{a,b}$	$18,38 \pm 0,07$
100% <i>E. globulus</i>	$0,63 \pm 0,03^a$	$37,68 \pm 0,08^a$	$5,09 \pm 0,08^a$	$0,00 \pm 0,00$	$56,60 \pm 0,03^e$	$15,74 \pm 0,03$
100% Frutícolas	$0,74 \pm 0,01^a$	$48,22 \pm 0,12^{d,e}$	$6,10 \pm 0,40^{b,c}$	$0,00 \pm 0,00$	$44,95 \pm 0,13^a$	$19,17 \pm 0,04$
100% Urbanos	$0,61 \pm 0,01^a$	$48,39 \pm 0,05^e$	$6,09 \pm 0,03^{b,c}$	$0,00 \pm 0,00$	$44,92 \pm 0,09^a$	$19,23 \pm 0,02$

Tabela 2.25 continuação

<b>100% Pinho</b> (Rabaçal <i>et al.</i> , 2013)	0,50	46,00	6,2	<0,01	47,30	20,54
---	------	-------	-----	-------	-------	-------

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

O hidrogénio é outro elemento muito abundante na biomassa e que também contribui para o seu poder calorífico uma vez que é oxidável. O teor de hidrogénio foi mais elevado para os peletes 50% *A.dealbata* + 50% *V.vinifera* que apresentaram um valor de  $6,35 \pm 0,01\%$  m/m, bem como para os peletes de 25% *E. globulus* + 75% Mix CMC 1, também com um teor de hidrogénio superior a 6,2 % (o valor de referência dos peletes de 100% pinho).

Relativamente ao teor de azoto observa-se que os peletes 50% *A.dealbata* + 50% *V.vinifera* possuem o valor significativamente mais baixo ( $0,54 \pm 0,00\%$  m/m), enquanto os peletes 100% Mix CMC 2 apresentaram o valor mais elevado para este parâmetro ( $2,75 \pm 0,07\%$  m/m).

Os teores de enxofre dos peletes estiveram sempre abaixo dos limites de deteção analíticos pelo que se considera que este elemento estará presente em concentrações vestigiais sem impacto significativo na combustão e em particular nas emissões gasosas.

O poder calorífico superior foi determinado pela Equação 2.14 de Friedl *et al.* (2001). Novamente, os peletes 100% *E. globulus* apresentam o pior desempenho, com um valor de PCS de  $15,74 \pm 0,03$  MJ/kg. Aos peletes 100% Urbanos corresponde um valor de PCS de  $19,23 \pm 0,02$  MJ/kg.

A análise elementar permite portanto constatar que 100% *E.globulus* possuem efectivamente o maior teor de oxigénio e o menor teor de carbono, o que se vai refletir no seu baixo poder calorífico. Por outro lado os peletes 100% Frutícolas e 100% Urbanos apresentam perfis elementares muito semelhantes, em particular teores de carbono elevados e teores de azoto baixos, ambos características de um bom combustível.

#### 2.4.2.2 Propriedades mecânicas dos peletes

As propriedades mecânicas dos peletes são parâmetros de qualidade de importância decisiva para a sua manipulação durante as operações de embalagem e transporte e que influenciam o comportamento dos peletes nos sistemas automáticos de alimentação.

A qualidade dos peletes produzidos foi avaliada através da determinação da sua densidade a granel, durabilidade mecânica, teor de finos e dimensões (Tabela 2.26). Nesta fase do trabalho não existia quantidade suficiente de peletes 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera*, nem de 100% *E.globulus*, pelo que estes parâmetros apenas foram medidos para os restantes tipos de peletes.

**Tabela 2. 26-** Parâmetros de qualidade dos peletes, de acordo com a CEN/TS 335.

Formulação	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Durabilidade mecânica (%)	Teor de Finos (%)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)
25% <i>E.globulus</i> + 75% Mix CMC 1	710	88,9	5,6	8,00 ± 0,00	19,20 ± 0,37
25 % <i>C.ladanifer</i> + 75% Mix CMC 1	680	90,8	5,5	8,00 ± 0,00	15,30 ± 0,25
100% Mix CMC 1	680	96,1	2,2	8,00 ± 0,00	13,30 ± 0,21
100% Frutícolas	638	94,0	1,1	8,00 ± 0,00	29,60 ± 0,71
100% Urbanos	605	88,1	2,9	8,00± 0,00	27,40 ± 0,51
100% Mix CMC 2	673	98,7	0,6	6,00 ± 0,00	13,90 ± 0,25

Relativamente às dimensões, todos os peletes apresentaram um diâmetro de 8 mm (correspondente ao diâmetro dos orifícios da matriz), à excepção dos peletes 100% Mix CMC 2 que apresentaram um diâmetro médio de 6 mm, visto terem sido extrudidos através de orifícios desse mesmo diâmetro. Em termos de comprimento, os valores obtidos encontram-se entre 13,90 ± 0,25 mm para os peletes 100% Mix CMC2 e 29,60 ± 0,71 mm para os peletes 100% Frutícolas. A norma BS-EN 14961-1:2010 define 5 diâmetros possíveis para peletes (6, 8, 10, 12 e 25 mm), sendo que os peletes em análise se encontram de acordo com a norma. Em termos de comprimento, os peletes não devem ter mais que 40 mm e neste caso também todos os peletes se enquadram na norma.

As dimensões dos peletes são factores importantes no que respeita à combustão; peletes mais finos permitem uma velocidade de combustão mais uniforme, especialmente em caldeiras de pequenas dimensões. Tanto o comprimento como o diâmetro afectam o sistema de alimentação, sendo que os peletes com menores dimensões permitem mais facilmente um fluxo contínuo de alimentação, sem bloqueios no sistema (Lehtikangas, 2001). Neste sentido, os peletes 100% Mix CMC 2 reúnem as condições necessárias para uma melhor velocidade de combustão e fluxo de alimentação de peletes à caldeira.

Relativamente à densidade aparente verifica-se que o valor mais elevado foi obtido para os peletes 25% *E.globulus* + 75% Mix CMC1 (710 kg/m<sup>3</sup>) e que o valor mais baixo correspondeu aos peletes 100% Urbanos (605 kg/m<sup>3</sup>). O valor mínimo estabelecido pela norma BS EN 14961-1:2010 é de 600 kg/m<sup>3</sup>, portanto todos os peletes analisados se encontram em concordância com os requisitos normativos.

As densidades aparentes mais baixas podem dever-se à heterogeneidade das matérias-primas utilizadas na formulação dos peletes, dado que tanto os peletes 100% Urbanos como os peletes 100% Frutícolas resultam de misturas de diversas espécies. Esta heterogeneidade pode ter sido responsável por uma densificação deficiente que no entanto poderá ser optimizada ajustando os parâmetros de densificação como pressão e temperatura máxima a estas misturas ou diminuindo o tamanho de partícula médio da biomassa triturada.

Em termos de durabilidade mecânica e teor de finos, estes factores estão relacionados no sentido em que uma maior durabilidade significa que os peletes possuem uma maior resistência não havendo formação de finos. No caso dos peletes em estudo, apenas os peletes 100% Mix CMC 2 ultrapassaram o valor de referência para a durabilidade mecânica ( $\geq 97,5\%$ ), embora todos peletes tivessem durabilidades superiores a 88 % e quatro das formulações apresentassem valores superiores a 90% para este parâmetro.

O teor de finos apresenta valores ordem dos 6% para as duas formulações com resíduos florestais. Isto significa que a utilização destes peletes poderia levar a problemas como a inalação dos pós, ou perigo de explosão, devido ao elevado teor de finos que seria libertado durante o seu manuseamento e transporte (Lehtikangas, 2001). Uma forma de contornar a questão da durabilidade mecânica e teor de finos seria a utilização de aditivos como o amido para promover a aglutinação das matérias-primas.

#### **2.4.3 Ensaio de combustão e emissões dos peletes**

Após realizada a caracterização dos peletes, efectuaram-se ensaios de combustão com os peletes 100% Urbanos, 100% Frutícolas e 100% Mix CMC 2. Estas três tipologias foram escolhidas visto terem apresentado bons resultados nas suas propriedades combustíveis, sendo de prever pouca formação de cinzas e emissões relativamente baixas. Também foram utilizados peletes 100% Pinho como referência.

Os peletes que apresentaram uma ignição mais rápida acompanhada de uma chama maior, foram os peletes 100% Urbanos o que está provavelmente relacionado com o teor elevado de matéria volátil desses peletes.

Em termos do sistema de alimentação automática verificou-se que os peletes que permitiram atingir uma maior velocidade e maior uniformidade de alimentação foram os peletes 100% Mix CMC 2 o que se deve certamente às suas menores dimensões.

Na Tabela 2.27 apresentam-se os resultados da caracterização do efluente da combustão. Os resultados destas determinações encontram-se em conformidade com o Decreto-Lei nº 78/04 de 3 de Abril, encontrando-se os valores corrigidos para as condições normais de pressão e temperatura (101,3 kPa e 273,15 K, respectivamente).

**Tabela 2. 27-** Caracterização do efluente para os ensaios de combustão dos peletes (peletes 100% pinho utilizados como referência).

Parâmetros	100% Urbanos	100% Frutícolas	100% Pinho (referência)	100% Mix CMC 2
<b>P (atmosférica) kPa</b>	98,9	98,9	98,9	98,9
<b>T (ambiente) K</b>	298	299	300	300
<b>T (exaustão) K</b>	330,7	333	333	340,3
<b>P (absoluta exaustão) kPa</b>	99,03	99,08	99,1	99,2
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	12,4	12,2	11,9	12,2
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	4,86	4,97	5,16	4,99
<b>N<sub>2</sub> (%)</b>	82,7	82,8	82,9	82,8
<b>H<sub>2</sub>O (%)</b>	2,2	9,5	1,3	3,5
<b>MM (gás seco) g/mol</b>	29,27	29,28	29,3	29,29
<b>Densidade (gás seco) kg/m<sup>3</sup>N</b>	1,306	1,307	1,307	1,307
<b>Velocidade do escoamento m/s</b>	3,9	4,3	4,2	3,7
<b>Caudal efectivo m<sup>3</sup>/h</b>	245	271	267	237
<b>Caudal volúmico seco Nm<sup>3</sup>/h</b>	194	197	211	180
<b>Volume amostrado m<sup>3</sup></b>	0,43	0,41	0,47	1,14
<b>Isocinetismo (95-115%)</b>	97	98	99	98

Em termos dos principais efluentes gasosos observa-se um valor um pouco superior do teor de água nos gases provenientes dos peletes de biomassa residual por comparação com os peletes de 100% pinho o que poderia resultar de um valor superior de humidade nos peletes ou de um maior teor de hidrogénio na biomassa; estas condições não se observaram na análise aproximada e elementar dos peletes 100% Urbanos e 100% Frutícolas mas poderá ter ocorrido absorção de humidade atmosférica durante o armazenamento e transporte destes peletes enquanto os peletes de referência já se encontravam armazenados no laboratório de combustão.

Na Tabela 2.28 encontram-se representados os valores de concentração dos poluentes e os caudais mássicos. Os valores limite de exposição de emissão poluentes são os de aplicação geral, segundo as portarias nº 677/09 para as concentrações e nº 80/06 de 23 de Janeiro para os limites dos caudais mássicos.

**Tabela 2. 28-** Resultados obtidos para os ensaios de combustão dos peletes e respectivos limites legais para as concentrações e caudais mássicos dos poluentes.

Pelete	100% Pinho	100% Mix CMC 2	100% Frutícolas	100% Urbanos	Valores Limite	
					Mínimo	Máximo
Compostos orgânicos voláteis (COV)						
Concentração (mg/Nm <sup>3</sup> )	18	14	33	26	200	
Caudal (Kg/h)	0,003	0,002	0,006	0,004	2	30
NO <sub>x</sub>						
Concentração (mg/Nm <sup>3</sup> )	737	805	479	517	650	
Caudal (Kg/h)	0,14	0,13	0,08	0,09	2	30
CO						
Concentração (mg/Nm <sup>3</sup> )	471	630	3129	2280	500	
Caudal (Kg/h)	0,091	0,1	0,54	0,38	5	100
SO <sub>2</sub>						
Concentração (mg/Nm <sup>3</sup> )	20	20	21	21	500	
Caudal (Kg/h)	0,004	0,003	0,004	0,003	2	50
Partículas totais em suspensão (PTS)						
Concentração (mg/Nm <sup>3</sup> )	11	35	31	49	150	
Caudal (Kg/h)	0,002	0,006	0,005	0,008	0,5	5

Nota: Os valores apresentados encontram-se corrigidos para 11% de O<sub>2</sub>.

Como se pode verificar a partir da Tabela 2.28 para as emissões de COV, todos os peletes analisados emitiram valores abaixo dos valores limite tanto em termos de concentração como em termos de caudal mássico.

Os peletes 100% Frutícolas e 100% Urbanos apresentaram emissões de NO<sub>x</sub> abaixo dos limites de concentração e de caudal. Estes valores de emissões estão de acordo com a análise elementar, que apresentou teores de azoto de 0,74 ±0,01 % m/m para os peletes 100% Frutícolas e de 0,61 ±0,01 % m/m para os peletes 100% Urbanos.

Por outro lado, os peletes 100% Pinho e 100% Mix CMC 2 ultrapassaram os limites mássico e de caudal relativos às emissões de NO<sub>x</sub>.

No entanto as emissões de CO tanto para os peletes 100% Frutícolas como para os *peletes* 100% Urbanos encontram-se muito acima do limite legal para as concentrações. Estes valores elevados indicam que a combustão destes *peletes* não foi completa e que os parâmetros de operação da caldeira deverão ser ajustados. Este resultado não é totalmente surpreendente pois todos os peletes estão a ser comparados em condições padrão de combustão que foram optimizadas para os peletes de referência (100% pinho).

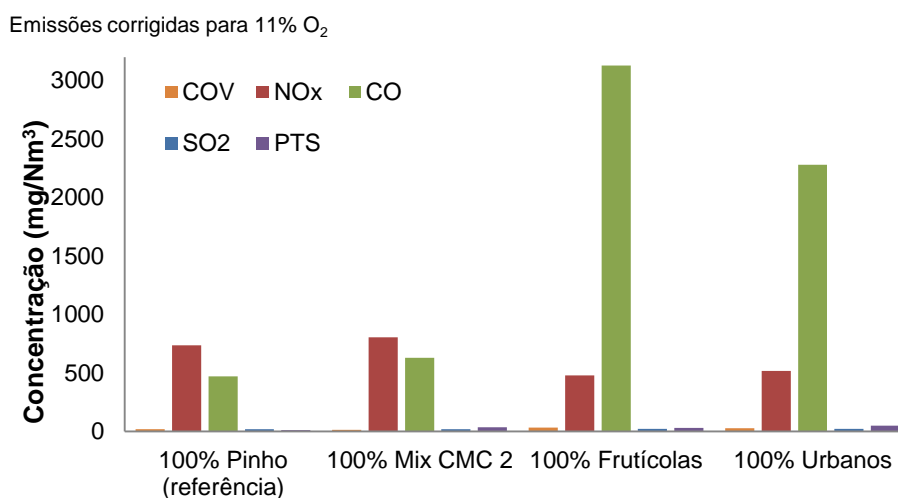
Os peletes 100% Mix CMC 2 também apresentaram emissões de CO acima dos limites legais, mas de uma forma menos significativa e os peletes 100% Pinho respeitaram os limites legais de emissões de CO tanto na concentração como no caudal.

Como seria de esperar tendo em conta os resultados da análise elementar, as emissões de SO<sub>2</sub> não foram significativas para nenhum dos peletes, encontrando-se muito abaixo dos limites legais.



As maiores emissões de partículas totais em suspensão (PTS) registaram-se para os peletes 100% Urbanos, mas ficando muito abaixo do limite legal, assim como os restantes peletes. Ainda assim as emissões de partículas poderão ser substancialmente reduzidas para os peletes de biomassa residual caso se efectue a optimização das condições de combustão, necessária à redução das emissões de monóxido de carbono.

Na Figura 2.20 encontra-se a representação gráfica das emissões dos diferentes parâmetros, corrigidos para 11% de O<sub>2</sub>.



**Figura 2. 20-** Concentrações de gases e partículas totais em suspensão presentes nos efluentes de combustão.

Os resultados obtidos indicam que é necessário minimizar o problema das emissões para peletes de diferentes formulações através de um ajuste das condições de combustão, que por norma estão optimizadas para peletes de pinho. É de esperar que peletes de diferentes formulações possuam comportamentos de combustão diferentes e como consequência podem ocorrer situações como processos de combustão incompleta originando emissões elevadas de monóxido de carbono, como se verificou para os peletes 100% Frutícolas e 100% Urbanos. No entanto as características energéticas e de composição destes peletes bem como a disponibilidade e baixo custo da matéria-prima utilizada na sua produção justificam que se tente encontrar as condições da sua utilização adequada e assim alargar o espectro de biomassas disponíveis para a produção de biocombustíveis sólidos.

## 2.4 Conclusões

No presente capítulo desta dissertação foram analisados diferentes tipos de resíduos de biomassa, com vista à caracterização das suas propriedades combustíveis. A caracterização é

um passo essencial à potencial valorização energética destes resíduos, em particular através do processo de combustão.

#### 2.4.1 Caracterização dos resíduos de biomassa

As amostras de biomassa apresentaram teores de humidade entre 7,82 % m/m e 41,46 % m/m. As amostras foram secas ao ar antes das análises mas a grande heterogeneidade das amostras estudadas e alguns tratamentos prévios que lhes foram aplicados justificam a gama tão ampla de variação deste parâmetro.

O teor de matéria volátil presente nas 32 amostras oscilou num intervalo compreendido entre 48,34 % m/m e 78,33 % m/m sendo as diferenças significativas mais evidentes entre amostras do que entre tipo de resíduo. As diferenças registadas indicam que as várias amostras terão comportamentos de combustão distintos sendo mais fácil a ignição das amostras com o teor de matéria volátil mais elevado.

O carbono fixo registou-se num intervalo entre 9,87 % m/m e 16,02 % m/m, ficando aquém dos valores relatados na literatura, para algumas das amostras analisadas.

Por fim, o teor de cinzas apresentou resultados entre 0,57 % m/m e 9,40 % m/m, não existindo diferenças significativas quando análise é realizada por tipo de resíduo. Os valores mais elevados dos teores de cinzas registaram-se para a biomassa de *E. globulus* e algumas biomassas de terrenos urbanos, sobretudo canas e arbustos.

A análise termogravimétrica permitiu estudar a cinética da perda de massa de algumas amostras em função da temperatura e constatar que esta cinética é muito influenciada pelas proporções de hemiceluloses, celulose e lenhina da biomassa.

Com esta análise verificou-se que a amostra com maior perda mássica nas condições experimentais utilizadas foi a amostra A17 (*Arundo donax* L.), perdendo 99 % da sua massa inicial.

Através dos termogramas também foi possível verificar que as amostras A3 (pó e lascas de pinho), A8 (rama de eucalipto) e A17 possuem teores consideráveis de celulose e hemiceluloses. As amostras A11 (bagaço de azeitona, 2012) e A29 (*Olea europae*) apresentaram perfis termogravimétricos muito diferentes dos restantes, apresentando um pico para a lenhina bastante intenso.

A velocidade de perda de água, de volatilização de compostos orgânicos e da decomposição térmica das hemiceluloses, da celulose e da lenhina são parâmetros que indiciam qual o comportamento de uma determinada biomassa em caldeira para além de ser uma forma alternativa de estudar a sua composição.

Do ponto de vista da composição mineral das cinzas das amostras, verifica-se que os vários tipos de resíduo de biomassa apresentam características distintas. Entre os elementos em

maior concentração encontram-se o Na, K, o Ca e o Mg. Os metais pesados encontram-se em concentrações inferiores por comparação, no entanto os mais abundantes são o Cu, Zn e Pb.

Relativamente à medição do poder calorífico superior o intervalo de valores obtido foi de 12,32 MJ/kg a 20,52 MJ/kg, sendo que o PCS mais elevado pertence à amostra A11 (bagaço de azeitona, 2012). Em termos de tipo de resíduo, os resíduos florestais apresentaram o maior valor de PCS com 18,64 MJ/kg, embora os resíduos industriais, hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos tenham apresentado valores igualmente interessantes.

Com o estabelecimento de correlações entre as equações para o cálculo do PCS e o PCS medido experimentalmente, foi possível constatar que a equação de Bridgwater *et al.*, 1986, que utiliza parâmetros da análise aproximada e elementar, apresentou o melhor coeficiente de correlação de Pearson com valor 0,519 (correlação moderada). Todas as outras equações apresentaram coeficientes de correlação inferiores a 0,235 (correlação fraca).

Os resultados obtidos com a caracterização dos resíduos de biomassa permitem concluir que existe uma grande variabilidade nos parâmetros analisados e que a causa maioritária para esta variabilidade é a origem da matéria-prima. Como já foi exposto neste trabalho, a constituição química e estrutural da matéria vegetal determina as características da biomassa enquanto combustível.

Tratando-se de uma matéria-prima muito diversificada, a caracterização de diferentes tipos de resíduo torna-se imperativa, para que se possam criar ou melhorar bases de dados com as características combustíveis das biomassas.

#### 2.4.2 Caracterização dos peletes e ensaios de combustão

Os peletes produzidos apresentaram boas características em termos de coloração e brilho.

Todos os peletes apresentaram valores de teor de humidade abaixo do requisito normativo (10 %).

Os teores de matéria volátil obtidos indicaram que os peletes 100% Urbanos possuiriam melhores características de ignição.

As formulações de peletes estudadas apresentaram diferenças notórias em termos de teor de cinzas, sendo que os peletes de 100% *E. globulus* apresentaram um teor de cinzas muito elevado (7,75 %). Todos os outros peletes obtiveram teores de cinzas abaixo dos valores indicados na norma (0,7 % a 6 %).

Os peletes estudados, com exceção dos peletes 100% *E. globulus*, apresentaram valores de carbono fixo acima dos peletes 100% pinho de referência. No PCS estimado esta tendência inverteu-se, sendo que nenhum pelete superou o valor de PCS dos peletes de referência.

Na análise elementar verificaram-se teores de azoto compreendidos entre 0,54 % e 2,75%, teores de carbono entre 37,68 % e 48,39 %, teores de hidrogénio entre 5,09 % e 6,35 % e teores de oxigénio entre 44,92 % e 56,60 %. Nenhum pelete exibiu um teor de enxofre detetável.

Para os parâmetros de qualidade analisados verificou-se que os peletes 100% Mix CMC 2 apresentaram a melhor durabilidade mecânica (98,7 %) e teor de finos (0,6 %), no entanto a melhor densidade aparente corresponde aos peletes 100% *E. globulus*.

Devido à abundância e disponibilidade das matérias-primas utilizadas na sua formulação e às suas boas propriedades combustíveis, os peletes 100% Frutícolas, 100% Urbanos e 100% Mix CMC 2 foram submetidos a ensaios de combustão, monitorizando as suas emissões gasosas. Efectivamente estes peletes apresentaram uma boa ignição. No entanto foram excedidos os limites legais para as emissões de CO, situação que decorre da combustão incompleta e que evidencia a necessidade seria a optimização de otimizar os parâmetros dos sistemas de combustão para peletes de outras formulações que não pinho.

A utilização de resíduos na formulação de peletes tem como principal propósito a utilização de diferentes fluxos de resíduos passíveis de valorização energética, permitindo que o pinho e outros materiais lenhosos de boa qualidade tenham outro tipo de valorização material. As dificuldades na utilização destes resíduos prende-se também com questões logísticas visto que alguns resíduos são sazonais (como o bagaço de azeitona ou engaço de uva) e outros encontram-se demasiadamente dispersos para serem canalizados para a produção de peletes, envolvendo custos adicionais significativos à sua produção. No entanto a produção nacional de resíduos de biomassa atinge números significativos e existem expectativas de crescimento da procura pelo que a alternativa de utilizar diferentes formulações de acordo com a disponibilidade dos resíduos e as suas características é essencial para assegurar a sustentabilidade desta indústria.

## 2.5 Referências

- ALAKANGAS, E., Iii, E., Tc, C. E. N., “New European Pellets Standard – EN 14961-1”, **2009**.
- ALKANGAS, E., Paju, P., “Wood pellets in Finland - technology, economy and market. OPET Report 5”, *VTT Processes*, **2002**.
- ALBURQUERQUE, J., González, J., García, D., Cegarra, J., “Agrochemical characterization of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction”, *Bioresource Technology*, 91(**2004**), p. 195–200.
- ANPEB, Associação Nacional de Pellets Energéticas de Biomassa, “A indústria e mercado dos pellets em Portugal”, *Relatório ANPEB*, **2013**.
- BIOMASS ENERGY CENTER, “CEN/TC 335 Biomass Standards”, [www.biomassenergycenter.org.uk](http://www.biomassenergycenter.org.uk), acedido em Setembro de **2014**.
- BS EN 14774-2:**2009**, “Solid biofuels – Methods for determination of moisture content-Part 3”, ECS – *European Committee for Standardization*, Bruxelas.
- BS EN 14775:**2009**, “Solid biofuels – Methods for the determination of ash content”, ECS – *European Committee for Standardization*, Bruxelas.
- BS EN 15148:**2009**, “Solid biofuels - Methods for the determination of the content of volatile matter”, ECS – *European Committee for Standardization*, Bruxelas.

- CALLEGARI-JACQUES, S. M. “Bioestatística: princípios e aplicações”, Porto Alegre, Artemed, **2003**, p. 255.
- CHANNIWALA, S. A., Parikh, P. P., “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels”, *Fuel*, 81 (**2002**), p.1051-1063.
- Decreto-Lei nº78, Diário da República, 1ª Série-A Nº 80, 3 de Abril de 2004.
- DEMIRBAS, A., “Combustion characteristics of different biomass fuels”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (**2004**), p. 219–230.
- DEMIRBAS, A., “Relationships between lignin contents and heating values of biomass”, *Energy Conversion and Management*, 42 (**2001**), p. 183-188.
- DU, S., Yang, H., Qian, K., Wang, X., Chen, H., “Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash”, *Fuel*, 117 (**2014**), p. 1281–1287.
- EPC, European Pellet Council, “Handbook for the certification of wood pellets for heating purposes”, *European Biomass Association*, **2012**.
- FERREIRA, M., Vilarinho, M., Castro, F., Pinto, A., Ferreira, P., Teixeira, J., “Incorporation of industrial wastes in wood pellets”, **2009**.
- FRIEDL, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., “ Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition”, *Analytica Chimica Acta*, 544 (**2005**), p. 191–198.
- GARCÍA, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., Bueno, J. L., “Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data”, *Fuel*, 117 (**2014**), p. 1139–1147.
- GARCÍA, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., Bueno, J. L., “Biomass proximate analysis using thermogravimetry”, *Bioresource Technology*, 139 (**2013**), p. 1–4.
- GARCÍA, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., Bueno, J. L., “Characterization of Spanish biomass wastes for energy use”, *Bioresource Technology*, 103 (**2012**), p. 249–58.
- GARCÍA-MARAVER, A., Popov, V., Zamorano, M., “A review of European standards for pellet quality”, *Renewable Energy*, 36 (**2011**), p. 3537–3540.
- GILLESPIE, G. D., Everard, C. D., Fagan, C. C., McDonnell, K. P., “ Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis”, *Fuel*, 111 (**2013**), p. 771–777.
- JEGUIRIM, M., Dorge, S., Trouvé, G., “Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*”, *Bioresource Technology*, 101(**2010**), p. 788–93.
- JENKINS, B. M., Baxter, L. L., Jr, T. R. M., & Miles, T. R., “Combustion properties of biomass”, *Fuel Processing Technology*, 54 (**1998**), p. 17-46.
- KANURY, A., “Combustion characteristics of biomass fuels”, *Combustion Science and Technology*, 97 (**1994**), p. 469-491.
- KHAN, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H., “Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies”, *Fuel Processing Technology*, 90 (**2009**), p. 21–50.
- LEHTIKANGAS, P., “Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark”, *Biomass and Bioenergy*, 20 (**2001**), p. 351–360.
- LIU, Z., Liu, X., Fei, B., Jiang, Z., Cai, Z., Yu, Y., “The properties of pellets from mixing bamboo and rice straw”, *Renewable Energy*, 55 (**2013**), p. 1–4.

- LOUÇÃO, I., “Valorização da biomassa florestal proveniente da doença de nemátodo de pinheiro, para a produção de pellets”, Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, **2008**.
- MANI, S., Tabil, L.G., Sokhansanja, S., “Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses”, *Biomass and Bioenergy*, 30 (**2006**), p. 648–654.
- MCKENDRY, P., “Energy production from biomass (Part 2): Conversion technologies”, *Bioresource Technology*, 83 (**2002**), p. 47–54.
- MENDES, C., “Normas e qualidade dos biocombustíveis sólidos – Produção, qualidade e utilização no mercado de calor”, CBE, *Centro de Biomassa para a Energia*, **2011**.
- MIRANDA, M. T., Arranz, J. I., Román, S., Rojas, S., Montero, I., López, M., Cruz, J., “Characterization of grape pomace and pyrenean oak pellets”, *Fuel Processing Technology*, 92 (**2011**), p. 278–283.
- MIRANDA, T., Arranz, J.I., Montero, I., Román, S., Rojas, C.V., Nogales, S., “Characterization and combustion of olive pomace and forest residue pellets”, *Fuel Processing Technology*, 103 (**2012**), p. 91–96.
- MOLINO, A., Nanna, F., Villone, A., “Characterization of biomasses in the southern Italy regions for their use in thermal processes”, *Applied Energy*, 131 (**2014**), p. 180–188.
- MONTEIRO, E., Mantha, V., Rouboa, A., “Portuguese pellets market: Analysis of the production and utilization constrains”, *Energy Policy*, 42 (**2012**), p. 129–135.
- NARODOSLAWSKY, M., Obernberger, I., “From waste to raw material-the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals”, *Journal of Hazardous Materials*, 50 (**1996**), p. 157–168.
- NUNES, L.J.R., Matias, J.C.O., Catalão, J.P.S., “Energy recovery from cork industrial waste: Production and characterisation of cork pellets”, *Fuel*, 113 (**2013**), p. 24–30.
- NUTALAPATI, D., Gupta, R., Moghtaderi, B., Wall, T. F., “Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions”, *Fuel Processing Technology*, 88 (**2007**), p. 1044–1052.
- NZIHOU, A., Stanmore, B., “The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass-a brief review”, *Journal of Hazardous Materials*, 256-257 (**2013**), p. 56–66.
- OBERNBERGER, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R., “Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in different ash”, *Biomass and Bioenergy*, 12 (**1997**), p. 211–224.
- OBERNBERGER, I., Brunner, T., Barnthaler, G., “Chemical properties of solid biofuels—significance and impact”, *Biomass and Bioenergy*, 30 (**2006**), p. 973–982.
- OBERNBERGER, I., Thek, G., “Physical characterization and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior”, *Biomass and Bioenergy*, 27 (**2004**), p. 653–669.
- OHMAN, M., Nordin, B., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M., “Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels”, *Energy and Fuels*, 14 (**2000**), p. 169–178.
- OLSSON, O., Hillring, B., Vinterback, J., “European wood pellet market integration - A study of

- the residential sector”, *Biomass and bioenergy*, 35 (2011), p. 153-160.
- PARIKH, J., Channiwala, S., Ghosal, G., “A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels”, *Fuel*, 84 (2005), p. 487–494.
- PĂRPĂRIȚĂ, E., Brebu, M., Azhar Uddin, M., Yanik, J., Vasile, C., “Pyrolysis behaviors of various biomasses”, *Polymer Degradation and Stability*, 100 (2014), p. 1–9.
- PELLCERT, “European Pellet Report”, *PellCert project*, 2012.
- Portaria nº 677, Diário da República, 1.ª série, Nº 119, 23 de Junho de 2009.
- Portaria nº80, Diário da República, 1ª Série-B, Nº 16, 23 de Janeiro de 2006.
- RUIZ CELMA, A., Cuadros, F., López-Rodríguez, F., “Characterization of pellets from industrial tomato residues”, *Food and Bioproducts Processing*, 90 (2012), p. 700–706.
- ŞEN, A., Van den Bulcke, J., Defoirdt, N., Van Acker, J., Pereira, H., “Thermal behaviour of cork and cork components”, *Thermochimica Acta*, 582 (2014), p. 94–100.
- SHENG, C., Azevedo, J. L. T., “Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data”, *Biomass and Bioenergy*, 28 (2005), p. 499–507.
- SILVA, C., “Peletes de Acácia dealbata Uma oportunidade bioenergética?”, Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.
- STELTE, W., Holm, J.K., Sanadi, A.R., Barsberg, S., Ahrenfeldt, J., “Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions”, *Fuel*, 90 (2011), p. 3285-3290.
- TEIXEIRA, P., “Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão da biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência”, Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- TELMO, C., Lousada, J., Moreira, N., “Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood”, *Bioresource Technology*, 101(2010), p. 3808-3815.
- VAMVUKA, D., Zografos, D., Alevizos, G., “Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds”, *Bioresource Technology*, 99(2008), p. 3534–44.
- VARGAS-MORENO, J. M., Callejón-Ferre, a. J., Pérez-Alonso, J., Velázquez-Martí, B.” A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012), p. 3065-3083.
- VASSILEV S., Baxter D., Andersen L., Vassileva C., “An overview of the composition and application of biomass ash Part 1: Phase–mineral and chemical composition and classification”, *Fuel*, 105 (2013), p. 40-76.
- VASSILEV, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C., “An overview of the chemical composition of biomass” *Fuel*, 89 (2010), p. 913–933.
- VIANA, H., Vega-Nieva, D. J., Ortiz Torres, L., Lousada, J., Aranha, J., “Fuel characterization and biomass combustion properties of selected native woody shrub species from central Portugal and NW Spain”, *Fuel*, 102 (2012), p. 737–745.
- WANG, L., Hustad, J. E., Skreiberg, Ø., Skjevraak, G., Grønli, M., “A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications”, *Energy Procedia*, 20 (2012), p. 20–29.

- WERKELIN, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M., “Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels”, *Fuel*, 89 (2010), p. 481–493.
- WERTHER, J., Saenger, M., Hartge, E. U., Ogada, T. e Siagi, Z., “Combustion of agricultural residues”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (2000), p. 1- 27.
- WIINIKKA, H., Gebart, R., Boman, C., Boström, D., Öhman, M., “Influence of fuel ash composition on high temperature aerosol formation in fixed bed combustion of woody biomass pellets”, *Fuel*, 86 (2007), p. 181–193.
- XUE, G., Kwapinska, M., Kwapinski, W., Czajka, K. M., Kennedy, J., Leahy, J. J., “Impact of torrefaction on properties of *Miscanthusxgiganteus* relevant to gasification”, *Fuel*, 121 (2014), p.189–197.
- YANG, Y., Ryu, C., Khor, A., Yates, N., Sharifi, V., Swithenbank, J., “Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach—identification of the controlling factors”, *Fuel*, 84 (2005), p. 2116–2130.
- YIN, C.Y., “Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses”, *Fuel*, 90 (2011), p. 1128–1132.
- ZHOU, C., Zhang, Q., Arnold, L., Yang, W., Blasiak, W., “A study of the pyrolysis behavior of pelletized recovered municipal solid waste fuels”, *Applied Energy*, 107 (2013), p. 173-182.



## Capítulo 3 - Torrefacção de peletes: efeito na composição aproximada

### 3.1 Introdução

#### 3.1.1 Torrefacção: Pré-tratamento da biomassa para fins energéticos

A biomassa pode apresentar diferenças consideráveis nas suas características físicas, químicas e morfológicas. Esta matéria-prima possui uma densidade energética relativamente baixa quando comparada a um combustível fóssil, e por conseguinte para fornecer a mesma energia é inevitável a utilização de uma maior quantidade de biomassa. O teor de humidade da biomassa é relativamente elevado o que favorece a sua biodegradabilidade. Outra limitação à competitividade da biomassa como combustível é a sua localização descentralizada, que aumenta os custos associados à sua utilização (Chew, *et al.*, 2011). A conversão da biomassa em biocombustíveis sólidos com maior densidade, menor teor de humidade e maior poder calorífico do que as matérias-primas originais é uma estratégia que tem sido desenvolvida para obviar a alguns dos problemas indicados acima.

A torrefacção é um pré-tratamento térmico utilizado para o melhoramento de material linho-celulósico, conferindo-lhe melhor qualidade e tornando-o um biocombustível mais atractivo. Do ponto de vista químico, o objectivo da torrefacção é a remoção do oxigénio obtendo um produto final sólido, a biomassa torrefeita, que terá uma razão O/C inferior à biomassa original (Van der Stelt *et al.*, 2011).

Durante o processo de torrefacção, a biomassa perde água e uma parte do seu teor de voláteis, tornando-se seca, facilmente destroçável e mais escura. No entanto esta fragilidade não é tão elevada quando comparada à biomassa carbonizada (Felfi *et al.*, 2005). A principal distinção entre os conceitos de carbonização e torrefacção encontra-se na gama de temperaturas utilizada em cada um dos tratamentos sendo que a torrefacção se situa numa gama entre 200 e 300 °C e a carbonização situa-se em temperaturas superiores (Park *et al.*, 2012). A biomassa torrefeita é mais hidrofóbica, tem um poder calorífico mais elevado, e sofre uma redução de volume de 30 %, mantendo cerca de 90% do seu conteúdo energético comparativamente à biomassa original (Shang *et al.*, 2012; Uslu *et al.*, 2008).

O aumento da hidrofobicidade após a torrefacção é justificado pela eliminação de grupos hidroxilo (-OH), graças à exposição das amostras a temperaturas elevadas. Com a perda deste grupo funcional perde-se a capacidade de estabelecer ligações por ponte de hidrogénio (Bergman *et al.*, 2005). Além disso, durante este processo termoquímico ocorre formação de estruturas insaturadas não-polares, propriedade que pode também contribuir para a diminuição da biodegradabilidade em amostras sujeitas a torrefacção (Patel *et al.*, 2011).

Por norma, a torrefacção é realizada como pré-tratamento directamente na matéria-prima e posteriormente a matéria-prima é submetida a um processo de densificação, como por exemplo, a sua transformação em peletes. A densidade energética dos peletes de biomassa torrefeita atinge 18 GJ/m<sup>3</sup>. Embora esta densidade energética seja menor que a do carvão (20,4 GJ/m<sup>3</sup>), é 20 % mais

elevada que a dos peletes comerciais. Assim, a combinação da torrefacção com a peletização oferece vantagens significativas quando é considerada a logística da biomassa, como por exemplo uma diminuição da pressão necessária para a densificação e do consumo de energia do processo (Uslu *et al.*, 2008).

Diversos autores avaliaram o desempenho da biomassa quando sujeita a torrefacção, com diferentes variações nos parâmetros da operação. De entre os estudos realizados destacam-se o estudo dos mecanismos de reacção, a avaliação química e física da biomassa torrefeita no processo de combustão e gasificação, o estudo de balanços energéticos e de massa e a análise de custos do processo de torrefacção.

Bourgois e colaboradores examinaram o efeito da torrefacção a 260 °C em atmosfera inerte nas propriedades de biomassa de pinheiro.

Os tempos de residência utilizados variaram entre 25 min e 4 h e os gases formados no processo foram analisados por cromatografia gasosa tendo-se determinado que os principais compostos não-condensáveis foram CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub>. Os autores monitorizaram a perda da massa do produto sólido durante a torrefacção e efectuaram a sua análise aproximada e elementar. Verificou-se que o processo de torrefacção provocou, uma diminuição dos teores de hidrogénio e oxigénio presentes na biomassa e um aumento do teor de carbono e de lenhina de forma proporcional ao tempo de residência. Em geral, o processo de torrefacção produziu um aumento no poder calorífico superior da biomassa de cerca de 44% e melhorou as características de hidrofobicidade da biomassa (Bourgois *et al.*, 1998).

Pentananunt e colaboradores avaliaram as características de biomassa torrefeita através de análise aproximada e elementar. Nos testes de torrefacção realizados a temperaturas entre 250 °C e 270 °C e tempos de residência entre 2 h e 3 h, observaram uma redução do teor de hidrogénio e oxigénio e um aumento do teor de carbono com o aumento do tempo e temperatura de torrefacção. Foram também realizados testes de combustão com a biomassa submetida a torrefacção e esta apresentou um melhor desempenho comparativamente à biomassa sem torrefacção, produzindo fumo menos denso, menos fuligem e apresentando uma maior velocidade de combustão (Pentananunt *et al.*, 1990).

O processo de torrefacção foi avaliado por termogravimetria (TGA) utilizando quatro tipos de biomassa, com diferentes proporções de celulose, hemiceluloses e lenhina. Constatou-se que as hemiceluloses são quase completamente decompostas, mas a celulose e a lenhina são apenas parcialmente decompostas (Chen *et al.*, 2010). Os mesmos autores também estudaram a cinética de decomposição da celulose, hemiceluloses e lenhina para diferentes temperaturas num processo de torrefacção isotérmico e propuseram um modelo de decomposição da biomassa através da combinação das equações que descrevem a cinética de decomposição de cada componente. (Chen *et al.*, 2011).

Mas nem sempre a torrefacção favorece as qualidades da biomassa para produção de biocombustíveis sólidos. Li e colaboradores estudaram a peletização de serradura submetida a torrefacção num reactor de leito fluidizado e concluíram que o consumo energético do processo de peletização foi superior para a biomassa torrefeita do que para a biomassa não tratada porque a

decomposição das hemiceluloses, celulose e lignina afectou negativamente a plasticidade da biomassa. A densidade dos peletes produzidos foi inferior à dos peletes de controlo devido à perda de água quimicamente ligada e à perda dos compostos ligantes de baixo ponto de fusão. Este estudo comprovou que as propriedades dos peletes são afectadas pelo processo de torrefacção de uma forma significativa em termos de propriedades mecânicas mas nem sempre de forma favorável (Li *et al.*, 2012)

A torrefacção e densificação de diferentes espécies de coníferas foram estudadas por Peng e colaboradores que constataram que o poder calorífico se encontra directamente relacionado com a perda de massa que ocorre durante a torrefacção e que por sua vez aumentou com a severidade da torrefacção, isto é, das condições de temperatura e tempo. Este trabalho também demonstrou que a compressão da matéria-prima torrefeita é mais difícil de realizar e portanto consome mais energia que a peletização com matéria-prima sem pré-tratamento. As condições óptimas de torrefacção neste estudo levaram a uma perda de massa de 30% e a um aumento de 20% no poder calorífico superior dos peletes produzidos (Peng *et al.*, 2013).

A torrefacção pode ter um impacto negativo nas propriedades mecânicas dos peletes, levando a problemas durante o transporte e o manuseamento. A afirmação anterior é verdadeira para um processo em que se realiza a torrefacção da biomassa e posteriormente se produzem peletes com essa matéria-prima, no entanto, ainda não existe literatura suficiente a respeito da utilização do processo de torrefacção após o processo de peletização (Shang, *et al.*, 2012). Assim sendo, esta abordagem deve ser mais estudada para que se avalie o seu potencial no aumento da densidade energética dos peletes, (Felfi *et al.*, 2005), sem os efeitos negativos no consumo energético da linha de produção ou nas propriedades mecânicas dos peletes.

### **3.1.2 Tecnologia e fases do processo de torrefacção**

A torrefacção é um processo termoquímico moderado, que utiliza temperaturas baixas (entre 200 °C e 300 °C) em atmosfera inerte ou deficiente em oxigénio, para produzir combustíveis sólidos mais homogêneos e com maior poder calorífico. Estes combustíveis terão uma hidrofobicidade elevada e um teor de oxigénio inferior ao da matéria-prima (Park *et al.*, 2013).

A celulose, hemiceluloses e lenhina presentes na biomassa passam por diferentes transformações químicas durante a torrefacção devido às suas reactividades químicas e estabilidades térmicas distintas. Por exemplo, entre os 200 °C e 300 °C a perda de massa é dominada pela desidratação e desvolatilização das hemiceluloses (Chew *et al.*, 2011). Por ser a componente da biomassa com maior reactividade nesta gama de temperaturas, a decomposição das hemiceluloses está na base do mecanismo de torrefacção (Van der Stelt *et al.*, 2011). A degradação desta componente ocorre numa reacção de dois passos que se inicia pela formação de compostos de baixo peso molecular (mono e oligossacarídeos) que são posteriormente degradados cataliticamente (pela matéria mineral), resultando na formação de CO e CO<sub>2</sub> (Prins *et al.*, 2006).

Geralmente, o processo de torrefacção pode ser dividido em diversos passos: aquecimento, secagem, torrefacção e arrefecimento. As diferentes fases da torrefacção ocorrem em diferentes gamas de temperatura (Van der Stelt *et al.*, 2011):

- A biomassa é aquecida desde a temperatura ambiente até cerca de 100°C e nessa gama de temperatura perdem-se componentes muito voláteis e alguma água;
- A pré-secagem ocorre a partir dos 100 °C, quando as moléculas de água livres evaporam, a temperatura constante;
- Após secagem e aquecimento intermédio a temperatura da biomassa aumenta até 200 °C. As moléculas de água fisicamente ligadas são libertadas e ocorre alguma perda de massa devido à evaporação de compostos orgânicos voláteis;
- Em seguida ocorre a torrefacção efectiva. Este processo começa quando a temperatura atinge os 200 °C pois a partir dessa temperatura ocorre decomposição dos biopolímeros constituintes dos materiais lenhosos e será mais ou menos extenso quanto maior for a temperatura máxima de aquecimento e o tempo decorrido a essa temperatura. A temperatura de torrefacção é definida como a temperatura máxima constante de todo o processo. É durante este período que ocorre a maior parte da perda de massa.
- Por último, o arrefecimento do produto sólido ocorre quando a temperatura desce até abaixo dos 200 °C, idealmente até à temperatura ambiente.

Aumentar a temperatura de torrefacção e o tempo de residência irá melhorar o poder calorífico superior da biomassa. A título exemplificativo, na Tabela 3.1 é possível verificar os valores obtidos para a torrefacção de diferentes biomassas, variando estes dois parâmetros.

**Tabela 3. 1-** Análise aproximada de diferentes biomassas após torrefacção, variando a temperatura (°C) e o tempo de residência (min) (Adaptado de Chew *et al.*, 2011)

<b>Biomassa</b>	<b>t (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>MV (% m/m)</b>	<b>CF (% m/m)</b>	<b>A (% m/m)</b>
Eucalipto (casca)	60	220	65,70	29,50	4,80
	60	250	63,80	32,30	3,90
	60	280	53,00	42,90	4,10
Pinheiro	30	250	82,52	17,24	0,25
	30	275	76,40	23,26	0,35
	30	300	58,72	40,85	0,43
Serradura	30	250	64,79	23,74	9,21
	30	270	57,07	30,15	10,63
	30	290	58,72	35,71	12,54
Briquete de madeira	30	250	65,20	27,00	7,80
	30	270	55,70	34,60	9,70
	60	250	65,00	27,20	7,80
	60	270	52,10	38,20	9,70

Na Tabela 3.1 é possível observar que o teor de carbono fixo aumenta enquanto o teor em matéria volátil decresce, à medida que a temperatura de torrefacção e tempo de residência se intensificam, sendo esta observação válida para as diferentes biomassas representadas. A desintegração de

grupos funcionais contendo oxigénio é a principal responsável pelas mudanças verificadas na análise aproximada de matéria-prima submetida a torrefacção. Outro mecanismo relevante é o efeito catalítico dos componentes minerais, que se pensa ser determinante nas perdas de matéria volátil. O teor de cinzas geralmente aumenta após torrefacção, embora este aumento seja inferior ao aumento verificado para o carbono fixo. O teor de cinzas é inerente à matéria-prima escolhida para análise, sendo que o teor de cinzas inicial terá pouco impacto no produto final (Chew *et al.*, 2011)

O efeito do tempo de residência na torrefacção é descrito como sendo menos significativo quando comparado com o efeito da temperatura. As condições ideais de operação serão num regime de temperaturas baixas ou de temperaturas elevadas acoplados a tempos de residência curtos para minimizar as perdas de energia (Chew *et al.*, 2011).

## **3.2 Objectivos do trabalho**

O objectivo deste capítulo é a avaliação do efeito da torrefacção na composição aproximada e propriedades mecânicas de peletes com diferentes formulações na perspectiva de implementação desta tecnologia na fase final do processo de peletização.

## **3.3 Metodologia**

### **3.3.1 Produção de peletes**

Os peletes utilizados nestes ensaios foram produzidos na unidade industrial da empresa Casal & Carreira Biomassa, Lda, Alcobaça, através do processo descrito na Secção 2.3.2.1 do Capítulo 2 desta dissertação.

### **3.3.2 Ensaios de torrefacção de peletes**

Cerca de 3 g de amostra (peletes de biomassa) foram pesados numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S,  $d=0,1$  mg) e colocados em cadinhos de porcelana com tampa (1 g em cada cadinho, ensaios realizados em triplicado). Os cadinhos com amostra foram colocados numa mufla (Naberthermtorrefacção) e submetidos a torrefacção às temperaturas de 200 °C e 250 °C e utilizando tempos de residência de 30, 60 e 120 min. As amostras testadas encontram-se descritas na Tabela 3.2.

**Tabela 3. 2.-** Tipo de resíduo formulação dos peletes utilizados nos ensaios de torrefacção.

<b>Tipo de resíduos</b>	<b>Formulação</b>
Resíduos industriais	100 % Mix CMC 1 (50% ABASTENO + 50% IKEA)
	100% Mix CMC 2 (100% CITRI)
Resíduos florestais	50% <i>Acacia dealbata</i> + 50% <i>Vitis vinifera</i>
	25% <i>Cistus ladanifer</i> + 75% Mix CMC 1
	25% <i>Eucalyptus globulus</i> + 75% Mix CMC1
	100% <i>Eucalyptus globulus</i>
Resíduos hortofrutícolas	100% Frutícolas
Resíduos urbanos linhocelulósicos	100% Urbanos

As misturas designadas como Mix CMC são maioritariamente constituídas por biomassa residual de pinheiro proveniente de indústrias transformadoras, podas ou materiais em fim de vida.

### 3.3.3 Análise aproximada

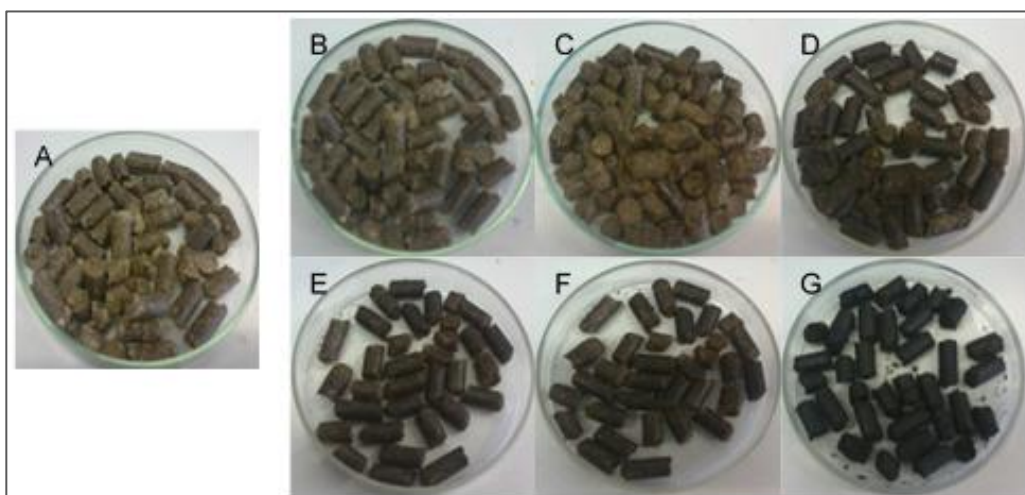
Para as amostras submetidas aos testes de torrefacção foram realizados ensaios de análise aproximada, conforme descrito na Secção 2.3.1.2 do Capítulo 2.

### 3.3.4 Determinação das propriedades mecânicas dos peletes

De forma a estabelecer uma comparação das propriedades mecânicas dos peletes antes e depois da torrefacção, os peletes 100% Mix CMC 2, 100% Frutícolas e 100% Urbanos foram submetidos a torrefacção a 250 °C durante 60 min num forno rotativo industrial de pirólise (M. J. Amaral, modelo F. R. 100). Este ensaio foi realizado no CVR - Centro para a Valorização de Resíduos e foi realizado numa escala apropriada à obtenção de peletes torrefeitos suficientes para realizar os testes subsequentes. A durabilidade mecânica, teor de finos e densidade aparente dos peletes torrefeitos foram determinadas por métodos normalizados: a densidade aparente ( $\text{kg/m}^3$ ) foi determinada de acordo com a norma BS EN 15103:2009 e a durabilidade mecânica (%) e quantidade de finos (%) foram determinados através da norma CEN/TS 15210-1:2009, tal como descrito na Secção 2.3.2.3 do Capítulo 2.

## 3.4 Análise de resultados

A observação visual dos peletes após os ensaios de torrefacção, permitiu verificar que todos os peletes em análise escureceram e adquiriram um aspecto mais uniforme. Além de sofrerem escurecimento, os peletes tornaram-se também mais friáveis com o aumento da temperatura e do tempo de residência, sendo estas características mais evidentes para os ensaios a 250 °C durante 120 min. Nestas condições, os peletes libertavam pequenas partículas devido à sua friabilidade e o seu aspecto era semelhante a carvão, como se pode observar na Figura 3.1.



**Figura 3. 1-** Pellets 100% Mix CMC 1: **A-** Sem torrefacção; **B-** 200 °C, 30 min; **C-** 200 °C, 60 min; **D-** 200 °C, 120 min; **E-** 250 °C, 30 min; **F-** 250 °C, 60 min; **G-** 250 °C, 120 min.

A influência da temperatura de torrefacção no escurecimento é notória, mas a friabilidade parece depender bastante do tempo de residência tornando-se muito mais acentuada para os tempos superiores a 30 min (Figura 3.1).

### 3.4.1 Análise aproximada

A torrefacção é um processo termoquímico que permite a produção de carvão de elevada qualidade em termos de teor energético. Uma vez submetidas ao processo de torrefacção, as amostras passam por modificações físicas e químicas que alteram das suas características (Patel *et al.*, 2011).

As mudanças químicas e físicas que ocorrem durante a torrefacção são dependentes da temperatura, ou seja, entre 100 °C e 150 °C ocorre a secagem das amostras, a despolimerização ocorre a partir de 150 °C a 200 °C e os polímeros com cadeias menores condensam formando estruturas sólidas. Um aumento da temperatura de 200 °C até 275 °C leva a uma desvolatilização limitada e a uma carbonização das estruturas sólidas formadas anteriormente, aos 300 °C ocorre uma desvolatilização extensiva e os restantes polímeros existentes são carbonizados (Patel *et al.*, 2011; Van der Stelt *et al.*, 2011).

Os teores de matéria volátil, carbono fixo e cinzas dos peletes sem torrefacção e para as seis condições de torrefacção utilizadas são apresentados da Tabela 3.3. O poder calorífico superior dos peletes foi estimado a partir da sua composição aproximada recorrendo à Equação 2.10 proposta por Sheng e colaboradores (Sheng *et al.*, 2005).

**Tabela 3. 3—** Composição aproximada para cada formulação de pelete sem torrefacção e para as seis condições de torrefacção analisadas.

Pelete	Condições de torrefacção	MV (% m/m bs)	A (% m/m bs)	CF (% m/m bs)	PCS (MJ/kg)
<b>100% Mix CMC 1</b>	---	71,65 ± 0,48	5,08 ± 0,28	14,43 ± 0,46	16,61 ± 0,07
	200 °C, 30 min	77,76 ± 0,78	5,17 ± 0,18	17,07 ± 0,83	18,65 ± 0,06
	200 °C, 60 min	77,10 ± 0,95	5,19 ± 0,32	17,71 ± 0,68	18,67 ± 0,05
	200 °C, 120 min	78,02 ± 1,10	5,43 ± 0,27	16,55 ± 1,08	18,57 ± 0,07
	250 °C, 30 min	75,92 ± 0,14	5,64 ± 0,18	18,44 ± 0,32	18,60 ± 0,05
	250 °C, 60 min	73,22 ± 0,39	6,07 ± 0,18	20,72 ± 0,27	18,60 ± 0,04
	250 °C, 120 min	69,26 ± 0,57	6,11 ± 0,21	24,62 ± 0,36	18,73 ± 0,03
<b>100% Mix CMC 2</b>	---	74,72 ± 0,50	3,49 ± 0,22	14,56 ± 0,38	17,32 ± 0,04
	200 °C, 30 min	78,99 ± 0,47	4,72 ± 0,21	16,29 ± 0,68	18,72 ± 0,07
	200 °C, 60 min	79,03 ± 0,64	4,47 ± 0,19	16,50 ± 0,76	18,79 ± 0,07
	200 °C, 120 min	77,07 ± 0,48	4,51 ± 0,19	18,41 ± 0,42	18,85 ± 0,04
	250 °C, 30 min	78,07 ± 0,03	4,59 ± 0,09	17,34 ± 0,09	18,79 ± 0,02
	250 °C, 60 min	74,44 ± 0,91	5,31 ± 0,24	20,25 ± 0,70	18,74 ± 0,03
	250 °C, 120 min	65,52 ± 0,60	5,60 ± 0,86	28,88 ± 0,31	19,01 ± 0,20
<b>50% <i>Acacia dealbata</i> + 50% <i>Vitis vinifera</i></b>	---	75,61 ± 0,33	1,61 ± 0,05	14,30 ± 0,28	17,45 ± 0,00
	200 °C, 30 min	79,06 ± 0,45	1,86 ± 0,16	19,07 ± 0,34	19,46 ± 0,03
	200 °C, 60 min	80,64 ± 0,53	1,93 ± 0,02	14,74 ± 0,53	19,38 ± 0,02
	200 °C, 120 min	79,02 ± 0,12	2,11 ± 0,01	18,87 ± 0,14	19,40 ± 0,01
	250 °C, 30 min	78,34 ± 0,64	1,82 ± 0,07	19,85 ± 0,71	19,50 ± 0,04
	250 °C, 60 min	74,04 ± 0,11	2,19 ± 0,07	23,77 ± 0,18	19,57 ± 0,02
	250 °C, 120 min	72,04 ± 0,96	2,78 ± 0,52	25,18 ± 1,39	19,49 ± 0,16
<b>25% <i>Cistus ladanifer</i> + 75% Mix CMC 1</b>	---	71,74 ± 0,38	4,23 ± 0,26	15,90 ± 0,26	17,01 ± 0,06
	200 °C, 30 min	76,62 ± 0,46	5,33 ± 0,38	18,05 ± 0,16	18,65 ± 0,08
	200 °C, 60 min	77,00 ± 0,46	5,50 ± 0,16	17,50 ± 0,32	18,59 ± 0,03
	200 °C, 120 min	78,96 ± 1,54	5,65 ± 0,41	15,39 ± 1,25	18,48 ± 0,07
	250 °C, 30 min	75,91 ± 0,73	5,29 ± 0,36	18,44 ± 0,32	18,60 ± 0,10
	250 °C, 60 min	73,22 ± 0,39	6,07 ± 0,18	20,39 ± 0,26	18,51 ± 0,04
	250 °C, 120 min	66,61 ± 0,38	6,17 ± 0,23	27,22 ± 0,39	18,82 ± 0,06
<b>25% <i>Eucalyptus globulus</i> + 75% Mix CMC 1</b>	---	71,52 ± 0,27	5,13 ± 0,30	15,60 ± 0,35	16,88 ± 0,08
	200 °C, 30 min	76,24 ± 0,52	6,51 ± 0,06	17,25 ± 0,58	18,36 ± 0,04
	200 °C, 60 min	75,18 ± 0,40	6,32 ± 0,07	18,38 ± 0,43	18,42 ± 0,05
	200 °C, 120 min	74,42 ± 0,99	6,37 ± 0,34	19,22 ± 1,00	18,47 ± 0,04
	250 °C, 30 min	75,35 ± 0,21	6,74 ± 0,11	18,44 ± 0,32	18,47 ± 0,12
	250 °C, 60 min	70,72 ± 0,45	7,07 ± 0,26	22,20 ± 0,24	18,43 ± 0,05
	250 °C, 120 min	64,16 ± 0,40	8,41 ± 0,32	27,43 ± 0,09	18,33 ± 0,07
<b>100% <i>Eucalyptus globulus</i></b>	---	69,35 ± 0,76	7,75 ± 0,22	13,62 ± 0,98	15,89 ± 0,09
	200 °C, 30 min	76,64 ± 0,15	7,13 ± 0,26	16,23 ± 0,26	18,18 ± 0,07
	200 °C, 60 min	73,00 ± 0,69	8,78 ± 0,37	18,22 ± 0,37	17,89 ± 0,07
	200 °C, 120 min	73,62 ± 0,10	9,27 ± 0,33	17,12 ± 0,37	17,74 ± 0,09
	250 °C, 30 min	73,30 ± 0,58	9,58 ± 0,29	17,12 ± 0,31	17,67 ± 0,06
	250 °C, 60 min	66,55 ± 0,68	9,44 ± 0,35	24,01 ± 0,54	17,97 ± 0,08
	250 °C, 120 min	63,74 ± 0,31	11,06 ± 0,42	25,20 ± 0,24	17,65 ± 0,10
<b>100% Frutícolas</b>	---	74,82 ± 0,83	3,58 ± 0,10	15,79 ± 0,79	17,67 ± 0,02
	200 °C, 30 min	78,86 ± 0,33	3,78 ± 0,02	17,37 ± 0,32	18,97 ± 0,01



Tabela 3.3 continuação

	200 °C, 60 min	77,67 ± 1,20	4,09 ± 0,15	18,24 ± 1,05	18,94 ± 0,01
	200 °C, 120 min	76,73 ± 0,16	4,12 ± 0,10	19,15 ± 0,07	18,96 ± 0,02
	250 °C, 30 min	75,50 ± 0,31	4,30 ± 0,13	20,20 ± 0,19	18,96 ± 0,02
	250 °C, 60 min	70,20 ± 0,59	5,16 ± 0,22	24,63 ± 0,43	18,94 ± 0,04
	250 °C, 120 min	64,78 ± 0,37	5,19 ± 0,67	30,03 ± 0,43	19,14 ± 0,03
<b>100% Urbanos</b>	---	77,33 ± 0,48	2,95 ± 0,08	14,91 ± 0,58	17,99 ± 0,05
	200 °C, 30 min	79,63 ± 0,62	2,87 ± 0,13	17,50 ± 0,65	19,18 ± 0,04
	200 °C, 60 min	79,42 ± 0,24	2,96 ± 0,09	17,62 ± 0,14	19,16 ± 0,02
	200 °C, 120 min	78,05 ± 0,32	3,20 ± 0,09	18,75 ± 0,24	19,15 ± 0,01
	250 °C, 30 min	78,50 ± 0,08	3,16 ± 0,04	18,54 ± 0,08	19,15 ± 0,01
	250 °C, 60 min	77,97 ± 0,72	4,82 ± 0,27	27,21 ± 0,72	19,12 ± 0,07
	250 °C, 120 min	63,05 ± 0,64	5,96 ± 0,57	31,00 ± 0,87	19,01 ± 0,15

Como os peletes apresentaram teores de humidade entre 7 % e 9 % e durante os ensaios de torrefacção perdem essa água residual não se considerou pertinente avaliar o teor de humidade dos peletes após torrefacção tendo-se considerado que seria residual e resultante do re-equilíbrio dos peletes com a humidade atmosférica.

Independentemente da matéria-prima utilizada observa-se um aumento do teor de cinzas com a temperatura e com o tempo de residência pois esta fracção não volátil tende a aumentar por efeito de concentração resultante da eliminação da água e outros com ponentes voláteis durante o processo de torrefacção.

Já no caso da matéria volátil observou-se um comportamento distinto às duas temperaturas de torrefacção testadas. A 200 °C o teor de matéria volátil aumentou relativamente ao teor nos peletes originais e esse aumento foi tanto maior quanto menor o tempo de residência. Esta variação do teor de matéria volátil resulta da eliminação da água presente nos peletes e é particularmente acentuada para tempos de residência curtos para os quais é sobretudo a água que é eliminada e não ocorrem perdas significativas de compostos orgânicos voláteis. Quando o tempo de residência aumenta inicia-se o processo de volatilização de compostos orgânicos de peso molecular médio a baixo que são componentes da fracção volátil da biomassa pelo que o seu teor diminui.

Quando a torrefacção foi efectuada a 250°C o teor de matéria volátil só aumentou relativamente ao teor dos peletes originais quando o tempo de residência foi curto (30 min ou 60 min); o aumento do tempo de residência a esta temperatura para valores de 60 min ou 120 min traduziu-se num aumento acentuado da volatilização de compostos orgânicos que se sobrepôs ao efeito de concentração resultante da perda de água e nessas condições os peletes torrefeitos apresentaram um decréscimo do seu teor de matéria volátil relativamente aos peletes originais. O tempo de residência limite a partir do qual este parâmetro começa a diminuir, a esta temperatura de torrefacção, variou de pelete para pelete, ou seja dependeu da natureza das matérias-primas utilizadas.

O carbono fixo dos peletes carbonizados aumentou relativamente aos peletes originais e esse aumento foi proporcional à temperatura de torrefacção. Assim, os peletes sujeitos a torrefacção a 250

°C apresentaram um maior acréscimo do seu teor de carbono fixo e este parâmetro aumentou também com o tempo de residência a esta temperatura.

Já no caso da torrefacção efectuada a 200 °C o carbono fixo apresenta um comportamento variável em função do tempo de residência, aumentando em relação aos peletes originais para tempos de residência baixos mas invertendo esta tendência para os tempos de residência mais longos.

Calcularam-se as médias dos teores de matéria volátil, cinzas e carbono fixo para os vários peletes torrefeitos produzidos a partir de uma mesma matéria-prima e compararam-se estes valores entre si para avaliar a influência do tipo de matéria-prima do pelete no seu comportamento em condições de torrefacção (Tabela 3.4).

**Tabela 3. 4** - Composição aproximada e do poder calorífico superior médios para cada formulação de pelete após torrefacção em diferentes condições.

Pelete	MV (% m/m bs)	A (% m/m bs)	CF (% m/m bs)	PCS (MJ/kg)
<b>100% Mix CMC 1</b>	74,70±3,26 <sup>a,b,c</sup>	5,53±0,45 <sup>d</sup>	18,70±2,94 <sup>a</sup>	18,40±0,60
<b>100 % Mix CMC 2</b>	75,41±4,52 <sup>b,c</sup>	4,67±0,71 <sup>c</sup>	18,89±4,53 <sup>a</sup>	18,60±0,55
<b>50% <i>A. dealbata</i> + 50% <i>V. vinifera</i></b>	76,96±3,00 <sup>c</sup>	2,04±0,40 <sup>a</sup>	19,78±3,55 <sup>a</sup>	19,18±0,73
<b>25% <i>C. ladanifer</i> + 75% Mix CMC 1</b>	74,29±3,99 <sup>a,b,c</sup>	5,46±0,66 <sup>d</sup>	18,99±3,81 <sup>a</sup>	18,38±0,58
<b>25% <i>E. globulus</i> + 75% Mix CMC 1</b>	72,51±4,02 <sup>a,b</sup>	6,65±0,95 <sup>e</sup>	19,79±3,74 <sup>a</sup>	18,19±0,55
<b>100% <i>E. globulus</i></b>	70,89±4,32 <sup>a</sup>	9,00±1,25 <sup>f</sup>	18,79±4,04 <sup>a</sup>	17,57±0,73
<b>100% Frutícolas</b>	74,08±4,72 <sup>a,b,c</sup>	4,32±0,61 <sup>b,c</sup>	20,62±4,89 <sup>a</sup>	18,76±0,58
<b>100% Urbanos</b>	74,85±6,26 <sup>a,b,c</sup>	3,70±1,16 <sup>b</sup>	20,64±5,78 <sup>a</sup>	18,93±0,49

Nota: Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

Verifica-se que o teor de matéria volátil mais baixo foi obtido para os peletes de 100% *E. globulus* (70,89 ± 4,32 % m/m), enquanto o valor mais elevado se registou para os peletes de 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera* (76,96 ± 3,00 % m/m) o que é compreensível tendo em conta a quantidade de componentes de baixo peso molecular existentes na rama de eucalipto por comparação com as existentes na matéria lenhosa de acácia ou de videira.

Em termos do teor de cinzas, os peletes de 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera* apresentaram o valor mais baixo para este parâmetro, 2,04 ± 0,40 % m/m. Tal seria de esperar, visto que na caracterização da biomassa de *A. dealbata* e na caracterização destes peletes sem torrefacção, se observaram teores de cinzas baixos de 0,57 ± 0,08 % m/m para a biomassa e 1,61 ± 0,05 % m/m para os peletes. O valor mais elevado de cinzas pertenceu aos peletes de 100% *E. globulus* (9,00 ±

1,25 % m/m), que é também determinado pela biomassa utilizada na sua formulação, que apresentou um teor de cinzas de  $3,81 \pm 0,63$  % m/m.

Para o parâmetro carbono fixo não foram identificadas diferenças estatisticamente significativas, sendo que o valor mais elevado foi obtido para os peletes 100% Urbanos ( $20,64 \pm 5,78$  % m/m). Estes peletes são constituídos pela mistura de todas as amostras de biomassa do grupo “Resíduos linho-celulósicos urbanos”, analisadas no capítulo anterior e que apresentaram valores de carbono fixo compreendidos entre  $6,49 \pm 0,22$  % m/m e  $15,12 \pm 0,28$  % m/m.

Quanto ao poder calorífico superior estimado a partir da composição aproximada obteve-se o valor médio mais baixo ( $17,57 \pm 0,73$  MJ/kg), para os peletes 100% *E.globulus* enquanto o valor mais elevado ( $19,18 \pm 0,73$  MJ/kg) se registou para os peletes 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera*. Este resultado prende-se obviamente com o facto de que a biomassa de *E. globulus* utilizada na formulação destes peletes ser constituída maioritariamente por folhas, ao passo que a biomassa de *A. dealbata* era integralmente constituída por madeira.

Os PCS mais elevados são justificados pelas características específicas da biomassa utilizada na formulação dos peletes, como por exemplo, o teor de lenhina. Para a gama de temperaturas estudada, este componente da biomassa não é afectado de forma significativa (Lasode *et al.*, 2014). Outra justificação prende-se com o decréscimo do teor de oxigénio causado por este processo termoquímico e o consequente aumento da proporção relativa de carbono. Estes dois factores melhoram significativamente as propriedades combustíveis das amostras (Keipi *et al.*, 2014).

Estabelecendo uma comparação com os resultados da composição aproximada destes peletes, sem torrefacção (obtidos no Capítulo 2) verifica-se que os peletes de 50% *A. dealbata* + 50% *V. vinifera* se revelam bastante promissores para um estudo mais extensivo de efeitos de torrefacção, visto que o seu teor de cinzas médio se encontra dentro dos limites para a sua utilização industrial, para as diferentes condições de torrefacção testadas. O teor de carbono fixo destes peletes apresenta um aumento de cerca de 5,5 % após torrefacção.

Os peletes 100% Frutícolas e 100% Urbanos apresentam os valores de carbono fixo 5-6% mais elevados após torrefacção e é neste parâmetro que é mais notório o efeito da torrefacção nestas duas formulações. Relativamente ao teor de cinzas destes 2 tipos de peletes o aumento após torrefacção é de apenas 0,8 % em ambos os casos.

Finalmente, os peletes com as formulações base utilizadas na empresa CMC Biomassas (100 % Mix CMC 1 e 2) apresentam resultados muito semelhantes entre si, sendo de destacar apenas que os peletes 100% Mix CMC 2 apresentam um aumento no teor de cinzas superior aos peletes 100% Mix CMC 1, após torrefacção.

Na Tabela 3.5 encontram-se os resultados obtidos pela análise de variância (ANOVA unidireccional, SPSS) para as diferentes condições de torrefacção utilizadas.

**Tabela 3. 5-** Valores médios e respectivos desvios-padrão dos parâmetros da análise aproximada para cada condição de torrefacção testada.

Condições de torrefacção	MV (% m/m bs)	A (% m/m bs)	CF (% m/m bs)	PCS (MJ/kg)
Sem torrefacção	73,34±2,5 <sup>c</sup>	4,23±1,7 <sup>a</sup>	14,82±0,94 <sup>a</sup>	17,09±0,54
200 °C, 30 min	77,98±1,34 <sup>d</sup>	4,67±1,71 <sup>a,b</sup>	17,35±0,98 <sup>b</sup>	18,77±0,40
200 °C, 60 min	77,38±2,41 <sup>d</sup>	4,90±2,02 <sup>a,b</sup>	17,70±0,77 <sup>b</sup>	18,73±0,44
200 °C, 120 min	76,97±2,03 <sup>d</sup>	5,08±2,09 <sup>a,b</sup>	17,93±1,48 <sup>b</sup>	18,70±0,49
250 °C, 30 min	76,36±1,77 <sup>d</sup>	5,14±2,25 <sup>a,b</sup>	18,52±1,06 <sup>b</sup>	18,72±0,52
250 °C, 60 min	71,30±2,84 <sup>b</sup>	5,77±1,97 <sup>a,b</sup>	22,90±2,38 <sup>c</sup>	18,73±0,46
250 °C, 120 min	66,14±2,98 <sup>a</sup>	6,41±2,35 <sup>b</sup>	27,44±2,33 <sup>d</sup>	18,77±0,55

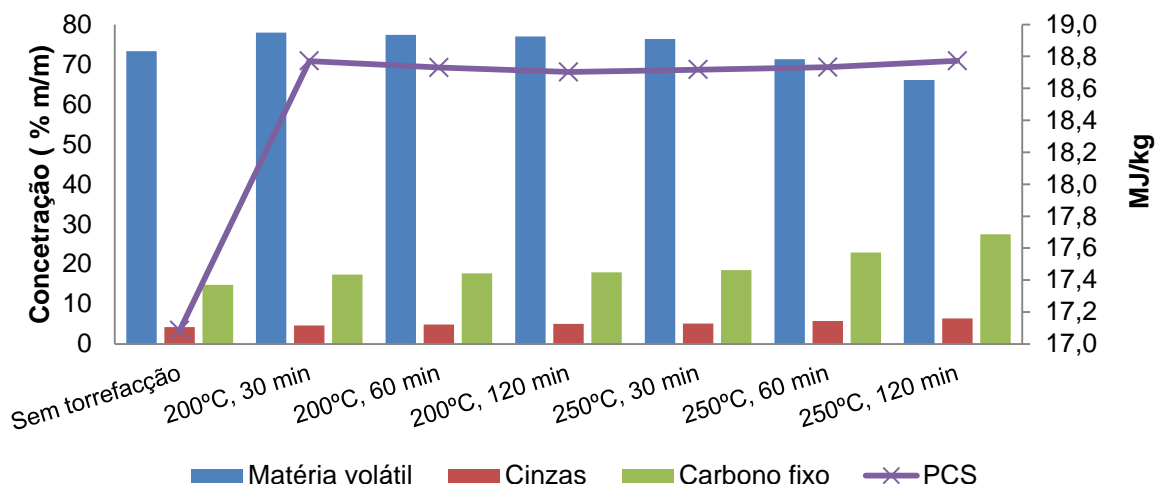
**Nota:** Valores classificados com letras diferentes na mesma coluna apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

A maior perda de matéria volátil ocorre nas condições de 250 °C e 120 min ( $66,14 \pm 2,98$  % m/m). De notar que os teores de matéria volátil nas diferentes condições de torrefacção relativamente à condição sem torrefacção foram mais elevados, só se verificando a sua diminuição nas condições de torrefacção 250 °C durante 60 e 120 min.

O teor de cinzas tem, como seria de esperar, o seu valor mais baixo nas condições sem torrefacção ( $4,23 \pm 1,7$  % m/m), sendo que o valor significativamente mais elevado pertence às condições de 250 °C durante 120 min ( $6,41 \pm 2,35$  % m/m). O teor de cinzas aumenta com o aumento da severidade das condições de torrefacção. O aumento das cinzas, bem como o aumento do carbono fixo está directamente relacionado com a perda de massa, ou efeito de concentração da matéria mineral. O aumento na concentração relativa dos minerais presentes nas cinzas pode contribuir para a reactividade do produto final, visto que alguns destes minerais são cataliticamente activos, como é o caso do potássio e do sódio (Xue *et al.*, 2014).

É de notar um aumento do carbono fixo, praticamente para o dobro, entre os peletes sem torrefacção ( $14,82 \pm 0,94$  % m/m) e as condições de 250 °C e 120 min ( $27,44 \pm 2,33$  % m/m). Este aumento é uma consequência da remoção extensiva de hidrogénio e oxigénio das amostras durante o processo de torrefacção, embora algum carbono seja libertado na forma de hidrocarbonetos (Medic *et al.*, 2012).

Em termos de PCS, é possível verificar que existe diferença entre peletes sem torrefacção e peletes com torrefacção, não existindo diferenciação entre condições de torrefacção, como facilmente se verifica na Figura 3.2.



**Figura 3. 2-** Gráfico dos valores médios dos parâmetros da análise aproximada para as diferentes condições de torrefacção.

Assim sendo, de acordo com os dados fornecidos pela Tabela 3.4 e pela Figura 3.2 verifica-se que dentro das condições estudadas, a temperatura mais promissora corresponde aos 250 °C, sendo que os efeitos mais visíveis se encontram nos 60 e 120 min, embora o teor de cinzas para os 120 min seja muito elevado. Os peletes submetidos a torrefacção a 250 °C apresentam:

- Um decréscimo acentuado de matéria volátil comparativamente aos peletes sem torrefacção;
- Um teor de cinzas elevado, que no entanto está dependente também da formulação de pelete utilizada;
- Um aumento muito significativo no teor de carbono fixo;
- Existe um compromisso entre um elevado teor de cinzas e um elevado carbono fixo, pelo que se opta por um teor de cinzas menor em detrimento de um maior valor para o carbono fixo, ou seja, optar-se-ia por um tempo de residência de 60 min;
- O PCS dos peletes é sempre mais elevado quando estes são submetidos a torrefacção. Para as condições de 250 °C durante 60 min, este parâmetro tem um aumento de 1,64 MJ/Kg comparativamente aos peletes sem torrefacção.

### 3.4.2 Propriedades mecânicas

O efeito de torrefacção em peletes foi também estudado em termos das propriedades mecânicas destes biocombustíveis, de forma a comparar estes parâmetros antes e após torrefacção.

Na Tabela 3.6 estão representados os valores obtidos para a densidade aparente, durabilidade mecânica e teor de finos dos peletes 100% Frutícolas, 100% Urbanos e 100% Mix CMC 2, sem torrefacção e após torrefacção a 250 °C durante 60 min, num forno rotativo industrial de pirólise.

Estas propriedades foram determinadas para os peletes que apresentaram uma composição imediata mais promissora em termos de aumento de carbono fixo após torrefacção (100% Frutícolas, 100% Urbanos) e para uma das formulações base utilizadas pela empresa produtora de peletes

Casal & Carreira Biomassas, Lda., dado que a formulação base será sempre utilizada para novas incorporações com diferentes materiais. A utilização de maiores quantidades de amostra e de um forno industrial pretende obter resultados que possam, em certa medida, aproximar-se mais a um processo real.

**Tabela 3. 6-** Propriedades mecânicas dos peletes com e sem torrefacção.

Peletes	T (°C)	t (min)	m (kg)	Densidade Aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Durabilidade Mecânica (%)	Teor de Finos (%)
100% Frutícolas	---	---	8,7	638	94,0	1,1
	250	60	8,0	568	92,6	10,1
100% Urbanos	---	---	3,7	605	88,1	2,9
	250	60	3,2	508	82,7	21,9
100% Mix CMC 2	---	---	7,8	673	98,7	0,6
	250	60	7,2	580	93,1	10,1

Para os 3 tipos de peletes é possível verificar um decréscimo significativo em termos de parâmetros de qualidade.

A perda de massa é de 0,5 kg para os peletes 100% Urbanos e 100% Mix CMC 2 e de 0,7 kg para os peletes 100% Frutícolas. De acordo com Shang *et al.* (2012), esta perda corresponde à humidade restante nos peletes e à perda de voláteis. Este autor diz também que a perda de massa, a partir de 250 °C se correlaciona positivamente com a perda de teor energético.

A densidade aparente após torrefacção também decresce, deixando os 3 tipos de peletes abaixo do valor normativo ( $\geq 600 \text{ kg/m}^3$ ) e portanto estes peletes terão uma densidade energética mais baixa, aumentando custos para o seu transporte e influenciando o seu armazenamento (Oberberger *et al.*, 2004)

Como seria de esperar, os peletes que possuíam uma melhor durabilidade mecânica mantiveram-na na ordem dos 90 % mesmo após torrefacção, no entanto a diminuição no valor deste parâmetro é significativa e reflecte-se também no aumento do teor de finos. O aumento do teor de finos é mais evidente nos peletes 100% Urbanos, atingindo um valor de 21,9 %. Todos os peletes após torrefacção adquiriram um teor de finos acima dos valores normativos (1-2%). Shang *et al.* (2012) refere que este efeito sobre a durabilidade mecânica e teor de finos aumenta com o aumento da temperatura. Pelo que se pode utilizar uma menor temperatura de torrefacção acoplada a um maior tempo de residência, para verificar se existem decréscimos tão significativos nos parâmetros de qualidade.

### 3.5 Conclusões

Com este trabalho foi possível determinar que, efectivamente, a utilização do processo de torrefacção em peletes lhes confere uniformidade em termos de aspecto, um aumento significativo do teor de carbono fixo e um consequente aumento no poder calorífico superior, embora este último apenas seja significativo por comparação a peletes sem torrefacção, não tendo significado entre diferentes condições de torrefacção.

A comparação entre os parâmetros da análise aproximada e os diferentes peletes utilizados submetidos a torrefacção, também foi realizada. Foi possível determinar que as variações entre os diferentes tipos de peletes se prendem com a matéria-prima com que foram formulados.

Individualmente, os peletes que foram afectados pela torrefacção de uma forma mais positiva, foram os peletes 100% Urbanos e 100% Frutícolas, visto que o aumento no teor de carbono fixo foi superior ao dobro relativamente aos peletes da mesma formulação sem torrefacção ( $20,62 \pm 4,89$  % m/m e  $20,64 \pm 5,78$  % m/m, respectivamente).

Os peletes 100% *Eucalyptus globulus* obtiveram o pior desempenho nos ensaios de torrefacção, representando o aumento mais significativo no teor de cinzas, obtendo um valor médio para o teor de cinzas nos ensaios de torrefacção de  $9,00 \pm 1,25$  % m/m.

Para os ensaios realizados a 200 °C, verificam-se estas melhorias, embora não muito acentuadas, obtendo o valor mais elevado para o teor médio de carbono fixo ( $17,93 \pm 1,48$  % m/m) nas condições de 200 °C durante 120 min.

Nos ensaios a 250 °C o aumento no teor de carbono fixo e o decréscimo na matéria volátil são mais evidentes comparativamente aos peletes sem torrefacção e aos ensaios realizados a 200 °C. O valor máximo obtido para o teor de carbono fixo foi de  $27,44 \pm 2,33$  % m/m no ensaio de 250 °C durante 120 min. Este ensaio também revelou o maior teor médio de cinzas ( $6,41 \pm 2,35$  % m/m).

As condições de torrefacção estudadas apresentam portanto, um aumento significativo do teor de carbono fixo, um decréscimo no teor de matéria volátil e um aumento do teor de cinzas. Estas variações revelam-se mais acentuadas para a temperatura mais elevada (250 °C), embora o aumento também seja evidente em termos do aumento do tempo de residência.

Relativamente ao poder calorífico superior, a diferença significativa encontra-se apenas entre os peletes sem torrefacção e os peletes submetidos a torrefacção independentemente das condições de torrefacção. O valor de PCS mais elevado foi de  $18,77 \pm 0,55$  MJ/kg, a 250 °C durante 120 min.

Verificou-se também que a torrefacção em peletes se correlaciona de forma negativa com as suas propriedades mecânicas, visto que todos os parâmetros de qualidade foram negativamente afectados pela torrefacção a 250 °C durante 60 min, atingindo valores densidade aparente de  $508 \text{ kg/m}^3$  (100% Urbanos), 82,7 % de durabilidade mecânica (100% Urbanos) e 21,9 % de teor de finos (100% Urbanos).

O processo de torrefacção não apresenta custos adicionais ao processo produtivo de peletes (visto requerer apenas uma adaptação ao sistema de secagem) e apresenta aspectos positivos como o aumento do teor de carbono fixo e consequente aumento do poder calorífico superior. No entanto, o impacto deste tratamento nas propriedades mecânicas dos peletes é muito negativo, podendo afectar o transporte, armazenamento e desempenho dos peletes em sistemas de combustão.

Em termos de perspectivas futuras, será necessário encontrar um compromisso entre temperatura de torrefacção e tempo de residência que consiga reter os aspectos positivos deste tratamento em termos de composição elementar, não afectando de forma tão severa as suas propriedades mecânicas. Isto pode passar também por testes com diferentes formulações de peletes.

Um parâmetro muito importante na avaliação do efeito da torrefacção é a razão O/C, pelo que uma sugestão para trabalho futuro é a realização de ensaios de análise elementar em peletes torrefeitos. E visto que as hemiceluloses são o componente que determina a reactividade durante a torrefacção e que um maior teor de lenhina está directamente relacionado com um maior poder calorífico, a termogravimetria seria uma técnica adequada para uma melhor compreensão do mecanismo de torrefacção em peletes.

Realizar ensaios de combustão com peletes submetidos a torrefacção também poderia ajudar a perceber até que ponto as melhorias na composição imediata dos peletes após torrefacção se refletem no seu comportamento de combustão e em termos de emissões.

### 3.6 Referências

- BERGMAN, P. C. A., Kiel, J. H. A. "Torrefaction for biomass upgrading", 14<sup>th</sup> *European Biomass Conference & Exhibition*, 17-21 October, (2005), Paris, France.
- BOURGOIS, J., Guyonnet, R., "Characterization and analysis of torrefied wood", *Wood Science & Technology*, 22 (1988), p. 143-155.
- CHEN, W. H., KUO, P. C., "A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry", *Energy*, 35 (2010), p. 2580-2586.
- CHEN, W. H., KUO, P. C., "Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis", *Energy*, 36 (2011), p. 6451-6460.
- CHEW, J. J., Doshi, V., "Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011), p. 4212–4222.
- FELFLI, F.F., Luengo, C.A., Suárez, J.A., Beatón, P.A., "Wood briquette torrefaction", *Energy for Sustainable Development*, 9 (2005).
- KEIPI, T., Tolvanen, H., Kokko, L., Raiko, R. "The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples", *Biomass and Bioenergy*, 66 (2014), p. 232–239.
- LASODE, O. a., Balogun, A. O., & McDonald, A. G., "Torrefaction of some Nigerian lignocellulosic resources and decomposition kinetics", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2014).



- LI, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Jim Lim, C., Sokhansanj, S., “Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets”, *Applied Energy*, 93 (2012), p. 680–685.
- MEDIC, D., Darr, M., Shah, a., Potter, B., Zimmerman, J., “Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading”, *Fuel*, 91(2012), p. 147–154.
- PARK, S.-W., Jang, C.-H., Baek, K.-R., & Yang, J.-K., “Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: Evaluation of fuel characteristics of the products”, *Energy*, 45(2012), p. 676–685.
- PARK, J., Meng, J., Lim, K. H., Rojas, O. J., Park, S., & Hun, K., “Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100 (2013), p. 199–206.
- PATEL, B., Gami, B., & Bhimani, H, “Improved fuel characteristics of cotton stalk, prosopis and sugarcane bagasse through torrefaction”, *Energy for Sustainable Development*, 15 (2011), p. 372–375.
- PENG, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S., Lim, C. J., “Torrefaction and densification of different species of softwood residues”, *Fuel*, 111 (2013), p. 411–421.
- PENTANANUNT, R., Rahman, A. N. M. M., Bhattacharya, S.C., “Upgrading of biomass by means of torrefaction”, *Energy*, 15 (1990), p. 1175-1179.
- PRINS, M. J., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J. J. G, “Torrefaction of wood - Part 2: Analysis of products”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(2006), p. 28–34.
- SHANG, L., Nielsen, N. P. K., Dahl, J., Stelte, W., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Henriksen, U. B., “Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine” *Fuel Processing Technology*, 101 (2012), p.23–28.
- SHENG, C., Azevedo, J .L. T., “Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data”, *Biomass & Bioenergy*, 28 (2005), p. 499–507.
- USLU, A., Faaij A., Bergman P.C.A., “Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation”, *Energy*, 33 (2008), p. 1206-223.
- VAN DER STELT, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. a. H. A., Ptasiński, K. J. J., Stelt, M. J. C. Van Der, “Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review”, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011), p. 3748–3762.
- XUE, G., Kwapinska, M., Kwapinski, W., Czajka, K. M., Kennedy, J., Leahy, J. J., “Impact of torrefaction on properties of *Miscanthusxgiganteus* relevant to gasification”, *Fuel*, 121 (2014), p. 189–197.

## **Capítulo 4 - Extracção de produtos de valor acrescentado a partir de resíduos de biomassa florestal**

### **4.1 Introdução**

#### **4.1.1 Valorização de subprodutos na produção de *peletes***

Entende-se por resíduos de biomassa florestal, os produtos resultantes das acções de gestão florestal, limpeza, desbastes, desramações e corte final de diferentes espécies, derivados das indústrias de transformação e produtos florestais lenhosos no final do ciclo de vida (Marques, 2013).

A remoção dos resíduos de biomassa florestal pode desempenhar um papel muito importante na prevenção dos incêndios florestais que assolam Portugal anualmente, maioritariamente durante o Verão. Uma limpeza regular e cuidada das florestas pode contribuir para uma melhor mobilidade dos bombeiros e das equipas de manutenção florestais (Marques, 2013).

Contidas nos resíduos de biomassa florestal existem espécies ricas em óleos essenciais e compostos fenólicos com diversas aplicações comerciais devido às suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas, mas principalmente odoríficas. Estes produtos são de valor acrescentado e apresentam potencial para representar uma nova forma de valorização para os resíduos de biomassa florestal.

A extracção de óleos essenciais poderá ser uma actividade adicional para os donos de terreno florestal, representando uma nova fonte de rendimento, contribuindo para a viabilidade económica das indústrias baseadas nos ecossistemas florestais, bem como para uma gestão florestal sustentável.

É ainda possível acoplar sistemas de extracção de óleos essenciais ao processo de produção de peletes, aumentando a sustentabilidade deste processo produtivo, visto que extracção dos óleos não afecta a qualidade dos resíduos enquanto material combustível.

#### **4.1.2 Extracção e caracterização de óleos essenciais**

Óleos essenciais, também designados por óleos voláteis ou óleos etéreos, são compostos naturais e voláteis caracterizados por um forte odor, que integram o metabolismo secundário de plantas aromáticas. Regra geral, estes óleos são produzidos por estruturas secretoras especializadas formadas nas folhas, flores, ramos, caules ou raízes de diversas espécies (Kamatou *et al*, 2007).

Desde a idade média que estes óleos são amplamente utilizados para aplicações bactericidas, fungicidas, antivirais, antiparasitárias, insecticidas, medicinais e cosméticas. Actualmente, o espectro de aplicação destes produtos é mais abrangente. São conhecidos cerca de 3000 óleos essenciais, 300 dos quais são comercialmente relevantes nas áreas farmacêutica, agrícola, alimentar, sanitária e cosmética (Bakkali *et al.*, 2008). Estes óleos são utilizados para a

preservação de comida, como perfumes, como aromas para produtos de limpeza e como medicamentos analgésicos, antimicrobianos, sedativos, anti-inflamatórios, espasmolíticos ou anestésicos locais (Guimarães *et al.*, 2010).

#### **4.1.2.1 Métodos de extracção**

Os óleos essenciais possuem características lipofílicas, são solúveis em gorduras e álcoois, podendo, nalguns casos, ser facilmente oxidados por exposição à luz (Bruno, 2008). Normalmente são extraídos das plantas por processos específicos, no entanto a designação dada pela norma ISO 9235 itens 3.1.1. e 3.1.2. indica que um óleo essencial é “...o produto obtido a partir de matéria-prima vegetal, por destilação com água ou vapor (...) obtido com ou sem água adicionada ao balão de destilação” (Schmidt, 2010).

Utilizam-se diferentes métodos de extracção para isolar óleos essenciais de plantas aromáticas de acordo com a utilização final dos óleos. Os métodos de extracção mais utilizados são a destilação por arrastamento de vapor, a extracção com solventes orgânicos, a expressão ou a extracção com fluídos supercríticos.

##### **4.1.2.1.1 Destilação por arrastamento de vapor**

Embora a extracção de óleos essenciais seja realizada através de qualquer um dos métodos referidos anteriormente, a destilação a vapor é o método mais utilizado para a produção comercial de óleos essenciais (Burt, 2004). A proporção de diferentes óleos essenciais extraídos por destilação a vapor é de cerca de 93 %, sendo os restantes 7 % correspondentes a outros métodos de extracção (Massango, 2005).

O uso de um vapor de arrastamento em destilação permite a separação dos componentes mais voláteis dos restantes com uma diminuição do ponto de ebulição, evitando assim a sua decomposição térmica. O exemplo mais comum de destilação por arrastamento de vapor consiste na passagem de vapor de água através de uma mistura de água com uma substância orgânica total ou parcialmente imiscível, como por exemplo, ácidos gordos ou óleos (Pombeiro, 2003).

Em muitos processos de destilação a vapor, a matéria-prima está em contacto directo com água e o sistema é levado à ebulição. O vapor força a abertura das paredes celulares e ocorre a evaporação do óleo que se encontra nas células da planta. O vapor, que consiste na mistura de óleo e água, passa por um condensador, onde ocorre seu arrefecimento e como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre separação de fases. Este processo designa-se hidrodestilação (Schmidt, 2010).

#### 4.1.2.1.2 *Extracção com solvente*

Outro método bastante utilizado é a extracção com solventes orgânicos. Determinados tipos de óleos são muito instáveis e não suportam aumentos de temperatura. Neste caso, utilizam-se solventes orgânicos para sua extracção, tais como hexano, benzeno, tolueno, éter de petróleo, etc.

Este método consiste em colocar um solvente orgânico em contacto directo com a matriz vegetal durante um determinado período de tempo, para que ocorra a transferência dos constituintes solúveis da planta para o solvente. Após esse período obtém-se uma fase designada por “concreto” que posteriormente é submetida a outra extracção (desta vez com um solvente polar) para que se obtenha o “absoluto”, que é o óleo pretendido (Azambuja, 2014). Trata-se do método de extracção que produz maiores rendimentos de extracção, mas que tem diversas desvantagens associadas, como a formação de ceras e pigmentos durante a extracção e a toxicidade dos solventes utilizados.

#### 4.1.2.1.3 *Enfleurage*

Actualmente, este método de extracção é utilizado apenas para algumas indústrias de perfumes. Utiliza-se este método na extracção de óleos voláteis de pétalas de flores como, por exemplo, jasmim, laranjeira ou rosas.

O método consiste na deposição das pétalas à temperatura ambiente sobre uma camada de gordura, designada por *chassis*, durante um certo período de tempo. Em seguida, estas pétalas são substituídas por novas até a saturação total. Em seguida, a gordura é tratada com álcool. Para obter o óleo essencial, o álcool é destilado a baixas temperaturas e o produto final terá um elevado valor comercial. Este método caiu em desuso por ser extremamente moroso, complexo e com elevados custos associados (Azambuja, 2014).

#### 4.1.2.1.4 *Expressão*

Este método é utilizado para a extracção dos óleos voláteis, principalmente de citrinos e consiste em colocar os frutos inteiros directamente numa prensa hidráulica, recolhendo o sumo e o óleo presentes na casca. Posteriormente, o óleo é separado da emulsão formada com a água através de decantação, centrifugação ou destilação fraccionada (Schmidt, 2010).

#### 4.1.2.1.5 *Extracção com fluido supercrítico*

A extracção de óleos essenciais com fluidos supercríticos é utilizada tanto em escala analítica, em laboratórios para isolar analitos de matrizes vegetais, e na indústria onde substâncias de elevado valor são extraídas de matrizes vegetais em condições moderadas (Sovová, 2012).

Os componentes maioritários dos óleos essenciais, os terpenos, são facilmente solúveis em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) denso, o fluido supercrítico de eleição (Sovová, 2012). Na prática, mais de 90% de todas as extracções com fluídos supercríticos são realizadas com CO<sub>2</sub> por diversas razões: o CO<sub>2</sub> possui uma pressão e temperatura críticas relativamente baixas (74 bar e 32 °C), é relativamente não-tóxico, não-inflamável, encontra-se disponível com uma pureza elevada a um custo relativamente baixo e remove-se com facilidade do extracto (Pourmortazavi *et al.*, 2007).

A extracção é realizada a pressão e temperatura acima do ponto crítico do CO<sub>2</sub> ou perto dessa gama. O processo é semi-contínuo. O solvente flui através de um leito fixo de partículas da matéria vegetal num extractor e dissolve as substâncias solúveis. A solução que flui para fora do extractor é então expandida para diminuir o poder do solvente e o extracto precipita num separador (Sovová, 2012).

As principais desvantagens na utilização deste método de extracção prendem-se com custo de implementação em termos industriais e com a necessidade de utilizar mão-de-obra especializada para realizar as operações. Em relação ao CO<sub>2</sub> enquanto solvente, a principal desvantagem será a sua falta de polaridade para a extracção de analitos polares, o que pode ser resolvido utilizando co-solventes (Pourmortazavi *et al.*, 2007).

Existem ainda outras técnicas que podem ser utilizadas para extrair a fracção volátil, como a destilação a vácuo, a extracção com solvente combinada com destilação, destilação-extracção simultâneas (SDE), extracção com fluido supercrítico (SFE), extracção assistida com micro-ondas e hidrodestilação (MAE e MA-HD), *static headspace* (S-HS), *dynamic headspace* (D-HS) e *high concentration capacity headspace* (HCC-HS) (Miguel, 2010).

Independentemente do método de extracção utilizado, o conteúdo de óleo essencial extraído é muito baixo quantitativamente sendo inferior a 1% em alguns casos. Há excepções, como no caso de botões florais de cravo, onde podem ser obtidos rendimentos até 15%. O produto da extracção pode variar em qualidade, quantidade e composição, de acordo com o clima, composição do solo, órgão da planta utilizado e fase do ciclo vegetativo (Burt, 2004).

Além destes factores, o tipo de extracção utilizado interfere com o perfil químico dos produtos obtidos não só no número de moléculas, mas também na estereoquímica das moléculas extraídas (Bakkali *et al.*, 2008). Assim sendo, o tipo de extracção é escolhido de acordo com a utilização final que se pretende dar ao óleo. Para preservar as propriedades bactericidas e fungicidas e para que possam ser utilizados na indústria farmacêutica e alimentar, o tipo de extracção de óleos essenciais preferencial é a destilação a vapor ou a expressão (Bakkali *et al.*, 2008). Para usos na indústria cosmética, como produção de perfumes, recorre-se à extracção com solventes lipofílicos, *enfleurage* ou extracção com dióxido de carbono supercrítico (Bakkali *et al.*, 2008).

#### **4.1.2.2 Caracterização de óleos essenciais**

A cromatografia gasosa (GC) é a técnica de eleição para a análise de óleos essenciais devido à volatilidade e polaridade dos componentes destes óleos. A identificação dos componentes é geralmente realizada por dados cromatográficos como índices de Kovat, índices de retenção linear e tempos de retenção relativos ou então por dados espectrais, maioritariamente de espectrometria de massa (MS) (Miguel, 2010).

A complexidade dos óleos essenciais torna a sua quantificação uma tarefa difícil, sendo que as aproximações mais utilizadas para a quantificação são: a percentagem de abundância relativa, a percentagem de abundância interna padrão, a utilização de padrões externos ou internos para quantificar um ou mais componentes e a quantificação através de um método validado (Rubiolo *et al.*, 2010).

#### **4.1.3 Composição química dos óleos essenciais**

Geralmente os óleos essenciais são misturas complexas de monoterpenos, monoterpenos oxigenados, sesquiterpenos, sesquiterpenos oxigenados e compostos relacionados que derivam do metabolismo secundário das plantas (Araus *et al.*, 2009).

Os terpenos formam classes diferentes a nível estrutural e funcional. São constituídos por combinações de unidades de 5 carbonos ( $C_5H_8$ ) designadas por isopreno. Os principais terpenos são os monoterpenos ( $C_{10}$ ) e os sesquiterpenos ( $C_{15}$ ). Também podem ocorrer hemiterpenos ( $C_5$ ), diterpenos ( $C_{20}$ ), triterpenos ( $C_{30}$ ) e tetraterpenos ( $C_{40}$ ). Terpenos sujeitos a reacções de oxidação ou a rearranjos da sua estrutura carbonada são designados terpenos oxigenados ou terpenóides (Bakkali *et al.*, 2008). Os monoterpenos são formados pelo acoplamento de duas unidades isopreno ( $C_{10}$ ). São as moléculas mais representativas nos óleos essenciais, cuja constituição é cerca de 90% em monoterpenos. Estas moléculas permitem uma grande variedade de estruturas e funções, como álcoois (geraniol, citronelol, mentol), carbures (mirceno, terpinenos), aldeídos (geranial, citronelal), cetonas (carvona, mentona, cânfora), ésteres (propionato ou acetato de linalilo, acetato de citronelal), éteres (mentofurano), peróxidos (ascaridole) e fenóis (timol, carvacol) (Bakkali *et al.*, 2008). Os sesquiterpenos são formados pela junção de 3 unidades isopreno ( $C_{15}$ ). A extensão da cadeia aumenta o número de ciclizações, o que permite uma grande variedade de estruturas. As estruturas e funções são semelhantes às dos monoterpenos (Bakkali *et al.*, 2008).

Os terpenos são as moléculas responsáveis pelas inúmeras propriedades atribuídas aos óleos essenciais. As suas funções biológicas ainda não foram totalmente investigadas, mas sabe-se que muitas plantas produzem terpenos de forma a atrair insectos para auxiliar no processo de polinização ou para afastar herbívoros. Estas moléculas também desempenham um papel importante como composto de sinalização (fitoferomonas) (Burt, 2004; Bakkali *et al.*, 2008)

Na composição química dos óleos essenciais existem também compostos aromáticos, derivados do fenilpropano (fenilpropanóides), embora ocorram com menor frequência que os terpenos (Bakkali *et al.*, 2008).

#### 4.1.4 Propriedades biológicas dos óleos essenciais

A detecção de algumas das propriedades biológicas necessárias à sobrevivência das plantas suscitou interesse na procura de propriedades semelhantes para ajudar no combate a diversos microrganismos responsáveis por diversas doenças infecciosas em humanos e animais (Miguel, 2010).

Já foram realizados diversos estudos acerca das propriedades biológicas dos óleos essenciais, sendo de destacar a eficácia dos seus efeitos antimicrobianos e antivirais na utilização contra bactérias do trato respiratório (*Helicobacter pylori*, *Mycoplasma pneumoniae*) ou contra o vírus do herpes (*Herpes simplex 1* e *Herpes simplex 2*) (Reichling *et al.*, 2009).

Goldbeck e colaboradores (2014) realizaram um trabalho cujo objectivo foi avaliar a actividade antimicrobiana de óleos essenciais de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus urograndis* contra *Streptococcus mutans*, determinando as concentrações mínimas inibitórias para o crescimento desta bactéria, a cinética de acção e a capacidade para inibir a formação de biofilme. Os resultados obtidos comprovaram que estes dois óleos são cativos contra *S. mutans*, apresentando zonas de inibição significativas. O óleo essencial de *E. globulus* demonstrou melhores resultados, necessitando apenas de 15 min de contacto para causar morte das bactérias. O óleo de *E. urograndis* necessitou de 50 min para surtir o mesmo efeito. A formação de biofilme foi também inibida na presença de ambos os óleos (Goldbeck *et al.*, 2014).

Outro exemplo trata o estudo da actividade antimicrobiana e composição química do óleo essencial de *Pinus pinaster*. Mimoun e colaboradores (2013), identificaram 23 componentes no óleo essencial de *P. pinaster*, sendo  $\beta$ -cariofileno o componente maioritário (30,9 %). Este óleo exibiu actividade moderada contra *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* e *Escherichia coli*, mas não afectou o crescimento de *Erwinia amylovora*. Os fungos *Aspergillus flavus* e *Aspergillus niger* não foram inibidos por este óleo (Mimoun *et al.*, 2013).

Relativamente à lavanda, outro óleo de interesse no contexto deste trabalho, Zuzarte e colaboradores (2011) apresentaram o primeiro trabalho acerca da actividade antifúngica e mecanismo de acção de *Lavandula viridis* de Portugal. Os óleos estudados caracterizavam-se por um elevado teor em monoterpenos oxigenados, sendo o componente maioritário o 1,8-cineole. Os fungos mais sensíveis à acção do óleo essencial de *Lavandula viridis* foram os dermatófitos e *Cryptococcus neoformans*. Este óleo demonstrou ainda a capacidade para inibir a filamentação em *Candida albicans* (Zuzarte *et al.*, 2011).

A actividade antioxidante dos óleos essenciais é outro aspecto biológico de grande interesse a nível da indústria alimentar, visto que é possível preservar a comida dos efeitos tóxicos dos oxidantes. Além disso, o facto de os óleos essenciais terem a capacidade de “limpar” os radicais

livres, pode vir a desempenhar um papel importante na prevenção de algumas doenças como disfunções cerebrais, cancro, doenças cardiovasculares e do sistema imunitário, visto que estas patologias estão associadas a danos celulares causados pela presença de radicais livres (Miguel, 2010).

Barkat e colaboradores (2012) analisaram os constituintes químicos e a actividade antioxidante do óleo essencial de flores secas de *Lavandula stoechas*. Os resultados revelaram os principais componentes do óleo como sendo o acetato de linalil, linalool, 1,8-cineol,  $\gamma$ -terpineno e cânfora. O óleo de flores secas de *Lavandula stoechas* possui actividade anti-oxidante, embora menos eficiente comparativamente à Vitamina E (Barkat *et al.*, 2012).

Esta relação dos óleos essenciais com os radicais livres, também leva a crer que estes podem actuar como agentes anti-inflamatórios, visto que uma das respostas inflamatórias é a ruptura oxidativa que ocorre a nível celular (Miguel, 2010).

Alguns óleos demonstram ainda capacidade antimutagénica que pode estar relacionada com actividade anticarcinogénica. Estudos recentes demonstraram que a actividade pro-oxidante de alguns óleos essenciais é muito eficiente na redução do volume tumoral ou na redução da proliferação celular por apoptose ou por necrose (Bakkali *et al.*, 2008). Exemplos de terpenos que possuem esta propriedade são o eugenol (de *Eugenia caryophyllata*), que inibe a proliferação de células cancerígenas e o geraniol que inibe a proliferação de células cancerígenas no cólon induzindo despolarização membranar e interferindo nos canais iónicos e vias de sinalização (Yoo *et al.*, 2005).

#### 4.1.5 Valor comercial e mercado dos óleos essenciais

Devido a todas as propriedades referidas anteriormente e em particular pelas suas características odoríficas, os óleos essenciais são, dos produtos sintetizados por plantas, os mais valiosos, encontrando grande aplicabilidade comercial.

Actualmente o mercado europeu de óleos essenciais encontra-se em crescimento. Este crescimento é desencadeado principalmente pela busca dos consumidores por produtos naturais seguros e saudáveis (CBI, MFA, 2009).

A UE permanece um produtor modesto no âmbito dos óleos essenciais, representando menos de 10 % da produção global (CBI, MFA, 2009).

Os maiores produtores na UE são países mediterrânicos como França (representando 4 % da produção global), Itália (3 %) Espanha (2 %), Portugal e Grécia (CBI, MFA, 2009). A maior produção de óleos essenciais ocorre em países exteriores à Europa tais como o Brasil (29 %), a Índia (26 %), os Estados Unidos da América (17 %) e a China (9 %) (Martins *et al.*, 2011).

A produção mundial dos principais óleos essenciais foi superior a 42 000 toneladas em 2004, das quais 35 % corresponderam a frutos citrinos, 33 % a plantas cultivadas, 1 % a plantas espontâneas e 31 % a outras fontes (Nogueira *et al.*, 2004). Em 2008 este valor aumentou para cerca de 100 000 toneladas, das quais 54 % são provenientes de frutos citrinos, 29 % de folhas de *Mentha arvensis* (hortelã-brava), 3,6 % de folhas de *Eucalyptus* spp., 3 % de folhas de *Mentha x*



*piperita* (hortelã-pimenta), 1 % de folhas e frutos de *Litsea cubeba* (May chang), 1 % folhas de *Lavandula x intermedia* (Lavanda) e 0,9 % de *Corymbia citriodora* (Eucalipto-limão) (Martins *et al*, 2011).

Numa escala mundial os 20 óleos mais importantes do mercado representam 75 % do valor total de produção. As massas de óleo produzidas globalmente (Tabela 4.1) são significativas, tendo em conta que alguns óleos como, rosa, jasmim ou vetiver têm um elevado preço para pequenos volumes (CBI, MFA, 2009).

**Tabela 4. 1-** Produção global dos 20 principais óleos essenciais do mercado em 2008  
(Adaptado de CBI, MFA, 2009)

Óleo essencial	Produção (ton)	Óleo essencial	Produção (ton)
Laranja	42 000	Patchouli	1 200
Hortelã-brava	32 000	Hortelã-verde da Escócia	1 040
Limão	7 200	Eucalipto-limão	1 000
Eucalipto	4 000	Cedro da China	800
Hortelã-pimenta	3 300	May chang	760
Citronella	2 400	Hortelã-verde	750
Cravo-da-Índia	1 800	Cedro do Texas	550
Sassafras da China	1 460	Anis estrelado	500
Lima	1 400	Tangerina	460
Lavanda	1 300	Cedro da Virgínia	300

Portugal ficou conhecido pela produção de óleos essenciais e derivados contendo pinenos, devido a uma extensa área de plantação de resinosas, das quais se destaca o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*). O pineno é também o maior constituinte da essência de terebitina, extraída de *Pinus pinaster*. Actualmente Portugal ainda é produtor, para além da Finlândia, Grécia, Estados Unidos, Chile, China, Indonésia e Vietname. Portugal também já foi o principal produtor de óleo de eucalipto, obtido das folhas frescas, onde predomina o 1,8-cineol (eucaliptol), sendo actualmente produzido maioritariamente na China, Índia, Austrália e África do Sul (Bovill, 2010).

O Comité de Óleos Essenciais da Organização Internacional de Normalização (ISO/TC 54) representa a maior parte dos produtores, intermediários e consumidores da indústria mundial de óleos essenciais. Actualmente existem 17 países membros incluindo Portugal (através da Comissão Técnica de Óleos Essenciais) e 29 países observadores.

#### 4.1.6 Hidrolatos

Ao optar por uma hidrodestilação como método de extracção de óleos essenciais garante-se um outro produto: o hidrolato.

O hidrolato é a água eluída do sistema de destilação após a separação do óleo essencial (Zheljaskov *et al.*, 2012). Os hidrolatos são utilizados nas indústrias alimentar e cosmética devido às suas propriedades organolépticas e biológicas. São também utilizados em agricultura biológica

como fungicidas, insecticidas ou fertilizantes. Na zona mediterrânica as águas de rosas ou de laranjas são tradicionalmente utilizadas para tratamentos de pele e na preparação de bolos ou bebidas (Paolini *et al.*, 2008).

Os maiores componentes destas águas são geralmente os mesmos presentes na fracção oxigenada do óleo essencial correspondente (Paolini *et al.*, 2008)

A composição volátil dos hidrolatos ainda não foi alvo de muita investigação, pelo que a sua valorização enquanto produto secundário de um processo industrial se torna bastante apelativa. Existem no entanto alguns estudos acerca da actividade antioxidante e antifúngica em hidrolatos.

Boyras e colaboradores (2005) estudaram o efeito antifúngico de alguns hidrolatos extraídos de especiarias (*Rosmarinus officinalis*, *Cuminum cyminum*, *Ocimum basilicum*, *Echinophora teruifolia*, *Satureja hortensis*). O efeito antifúngico dos hidrolatos foi estabelecido, sendo que *C. cyminum*, *S. hortensis* e *E. teruifolia* apresentaram uma maior actividade relativamente às outras duas espécies utilizadas (Boyras *et al.*, 2005).

Ainda Boyras e colaboradores (2006) compararam os efeitos do óleo essencial, do hidrolato e da matéria-prima de *Satureja hortensis* na inibição de fungos fitopatogénicos. Todas as doses de extracto utilizadas apresentaram 100 % de inibição do crescimento micelial e efeito fungicida em ambos os fungos em estudo (*A. mali* e *B. cinerea*). Relativamente ao hidrolato e à matéria-prima, ambos apresentaram um efeito inibitório de 100 % para *B. cinerea*, em dosagens de 15 % e 1 %, respectivamente. Enquanto o óleo essencial apresentou um efeito fungistático nas dosagens utilizadas, o hidrolato e a matéria-prima apresentaram um efeito fungicida em doses crescentes para ambos os fungos (Boyras *et al.*, 2006).

A actividade antioxidante de alguns hidrolatos marroquinos (*Lavandula officinalis*, *Origanum majorana*, *Rosmarinus officinalis*, *Salvia officinalis*, *Thymus vulgaris*, *Cinnamomum verum*, *Syzygium aromaticum*) foi investigada por Aazza e colaboradores (2011). Foram utilizados dois métodos experimentais, o primeiro através da prevenção da peroxidação de lípidos medindo o malonaldeído produzido após degradação dos hidroperóxidos e o segundo pela capacidade de limpar radicais livres incluindo os aniões radicais hidroxil e superóxido. Os hidrolatos de *S. aromaticum* e *T. vulgaris*, predominantemente constituídos pelos terpenos eugenol e carvacol, apresentaram maior capacidade anti-oxidante, com excepção do teste para o radical superóxido, cujo melhor resultado foi obtido com o hidrolato de *L. officinalis*, rico em linalool. Os resultados menos significativos foram obtidos com o hidrolato de *S. officinalis* em ambos os métodos testados (Aazza *et al.*, 2011).

Numa nota diferente Dyer e colaboradores (2008) testaram hidrolatos de hortelã-pimenta e neróli para refrescar e hidratar a pele de pacientes oncológicas com afrontamentos causados pelo tratamento para o cancro da mama. Apenas 41 % das pacientes preferiram o hidrolato ao uso de água simples, achando-o mais eficaz por comparação. Ambos os hidrolatos utilizados neste estudo demonstraram ter capacidade para reduzir o incómodo causado pelos afrontamentos. O factor determinante na escolha entre hidrolato e água foi possivelmente a quimioterapia prévia, visto que este tratamento afecta o olfacto (Dyer *et al.*, 2008).

Enquanto produto secundário do processo de hidrodestilação, o hidrolato revela-se um produto com muito potencial económico, tal como os óleos essenciais, em áreas diversas, apresentando odor e algumas das mesmas características do óleo que lhe dá origem.

## 4.2 Objectivos do trabalho

Quatro espécies abundantes nos ecossistemas florestais portugueses, *Eucalyptus globulus*, *Pinus pinaster*, *Cistus ladanifer* e *Lavandula sp.*, foram seleccionadas para avaliação do seu potencial para extracção de óleos essenciais. Estas espécies são ricas em óleos e a sua abundância em determinadas regiões do país pode justificar a implementação de projectos fabris para extracção destes produtos de valor acrescentado e posterior utilização da biomassa para a produção de peletes.

Neste capítulo pretende-se avaliar os rendimentos de extracção dos óleos essenciais destas espécies, a sua composição terpénica e a composição do produto secundário, o hidrolato, que advém do processo de destilação e também possui um elevado valor comercial.

## 4.3 Metodologia

### 4.3.1 Destilação a vapor

As espécies analisadas neste trabalho foram *Eucalyptus globulus*, *Pinus pinaster*, *Cistus ladanifer* e *Lavandula sp.*, de origem portuguesa.

Para proceder à destilação a vapor foram realizados três conjuntos de experiências onde se variou a o volume de destilado recolhido, a massa de amostra utilizada e a forma de recolha do destilado:

- **Experiência 1** - Num primeiro conjunto de experiências, os resíduos de biomassa florestal (~30-70 g) foram cortados em pedaços de 1-2 cm e colocados num balão de fundo redondo juntamente com 750 mL de água destilada. O balão foi então colocado numa montagem de destilação simples e realizou-se a destilação a vapor até um volume final de destilado de 500 mL.
- **Experiência 2** - O segundo conjunto de experiências, teve condições idênticas ao primeiro, com a excepção de que o destilado foi recolhido de forma sequencial, em alíquotas de 50 mL até um volume final de 300 mL.
- **Experiência 3** - Para o terceiro conjunto de experiências, apenas se utilizaram os resíduos de *Eucalyptus globulus* e *Cistus ladanifer* (~120-200 g). Estes foram cortados em pedaços de 1-2 cm e colocados num balão de fundo redondo juntamente com 500 mL de água destilada. O

destilado foi recolhido de forma sequencial em alíquotas de 50 mL até um volume final de 300 mL.

Cada amostra de destilado recolhida foi colocada num funil de decantação e extraído três vezes com 100 mL (50 + 25 + 25 mL) de hexano (J. T. Baker, n-hexano, 95 %) para o primeiro conjunto de experiências e 50 mL (20 + 15 + 15 mL) de hexano para o segundo e terceiro conjunto de experiências.

A secagem dos extractos foi realizada com sulfato de sódio anidro (José Manuel Gomes dos Santos, sulfato de sódio anidro puro) e o solvente foi removido num evaporador rotativo (Buchi Rotavapor R-200) sob vácuo a 40 °C.

O óleo residual foi pesado numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, d=0,1 mg) para avaliar o rendimento de extração e posteriormente foi redissolvido em hexano de forma a obter uma concentração final de óleo de 5 g/L.

A fase aquosa obtida após extração com hexano, foi armazenada em frascos volumétricos, a temperatura ambiente e no escuro.

#### 4.3.2 Análise dos óleos essenciais por GC-MS

Os óleos essenciais obtidos no passo anterior foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Focus GC, PolarisQ, Thermo), com o intuito de identificar os seus principais componentes e as principais famílias de compostos terpénicos presentes nos óleos.

Para cada óleo foram realizadas injeções de 1 µL a 260 °C e a separação foi realizada numa coluna DB-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de largura e 0,25 µm de espessura de filme. A interface encontrava-se termostatzada a 260 °C, enquanto a fonte iónica foi mantida a 240 °C.

A aquisição foi feita no modo *full scan* e a identificação dos componentes de cada óleo foi realizada por comparação dos correspondentes espectros de massa com padrões das bibliotecas de referências (Nist, Wiley).

Para além da identificação individual de alguns componentes, os espectros GC-MS permitiram a identificação do peso molecular e grupo funcional de cada terpeno e por conseguinte, uma caracterização geral dos óleos essenciais.

#### 4.3.3 Determinação de compostos terpénicos nos hidrolatos através de SPME

A micro-extração de fase sólida (*Solid phase micro extraction* - SPME) foi realizada utilizando uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) com revestimento de 100 µm de espessura e um suporte de SPME manual (Supelco, Sigma-Aldrich).

50 mL da fase aquosa do destilado após extração com hexano foram colocados num frasco *headspace* capsulado juntamente com uma barra de agitação. A solução foi agitada a uma velocidade moderada. O suporte SPME foi colocado na parte superior do frasco e a agulha foi

inserida perto da parede do frasco de forma a evitar o vórtex da agitação. A fibra foi exposta à solução aquosa para adsorção durante 30 min. A dessorção foi realizada na entrada do GC-MS a 270 °C, durante 4 min.

A separação cromatográfica e a identificação de componentes foram realizadas com condições analíticas idênticas às utilizadas para as análises dos óleos essenciais.

## **4.4 Análise de resultados**

### **4.4.1 Extração de óleos essenciais por destilação a vapor**

Resíduos de *Pinus pinaster*, *Eucalyptus globulus*, *Cistus ladanifer* e *Lavandula* sp., foram submetidos ao processo de hidrodestilação sob condições de extração contínuas (1) e sequenciais (2 e 3). No último conjunto de extracções sequenciais foi utilizada uma maior massa de amostra, de forma a avaliar a influência da razão água recolhida/massa de amostra no rendimento de extração.

As diferentes experiências realizadas evidenciam que o rendimento de extração pode variar substancialmente em condições comparáveis, isto é, pequenas variações no sistema de extração, como volume de água, granulometria da amostra ou massa da amostra, podem influenciar o rendimento da extração.

Na Tabela 4.2 encontram-se representados os valores obtidos para as massas de amostra, as massas de óleo obtidas, os rendimentos de extração globais e as razões água recolhida/massa de amostra dos óleos essenciais em estudo.

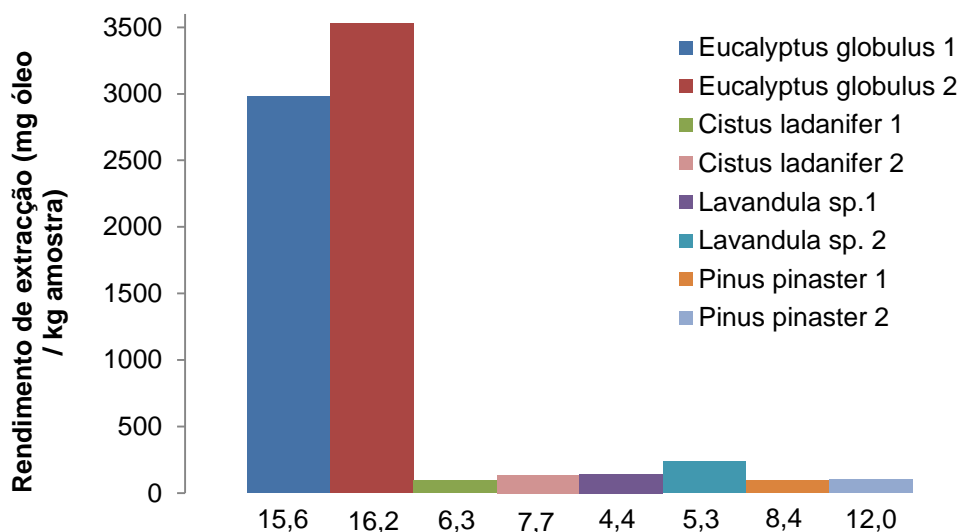
**Tabela 4. 2-** Rendimentos de extração globais dos óleos essenciais, obtidos através de destilação a vapor com diferentes razões água recolhida/massa de amostra.

Experiência	Amostra	Massa de amostra (g)	Massa de óleo (g)	Rendimento de extração (% m/m)	Razão água recolhida/ Massa de amostra (mL/g)
1	<i>Eucalyptus globulus</i>	32,00	0,95	2,98	15,63
		30,87	1,09	3,53	16,20
	<i>Cistus ladanifer</i>	64,93	0,15	0,23	7,70
		79,97	0,11	0,14	6,25
	<i>Pinus pinaster</i>	112,63	0,10	0,09	4,44
		94,23	0,09	0,10	5,31
	<i>Lavandula spp.</i>	59,37	0,09	0,14	8,42
		41,80	0,10	0,24	11,96
2	<i>Eucalyptus globulus</i>	32,33	0,27	0,82	9,28
		28,30	0,25	0,87	10,60
	<i>Cistus ladanifer</i>	53,83	0,36	0,67	5,57
		39,50	0,19	0,49	7,59
	<i>Pinus pinaster</i>	54,47	0,24	0,44	5,51
		54,50	0,34	0,62	5,50
	<i>Lavandula spp.</i>	53,60	0,08	0,15	5,60
		52,60	0,15	0,28	5,79
3	<i>Eucalyptus globulus</i>	200,00	0,12	0,09	2,19
	<i>Cistus ladanifer</i>	157,80	0,06	0,03	1,50
		137,20	0,39	0,24	1,90

Como se pode verificar na Tabela 4.2, com a utilização de uma maior razão água recolhida/massa de amostra obteve-se um aumento nos rendimentos de extracção. No entanto, um aumento no volume de água utilizado significa, efectivamente, que é necessária a utilização de um maior volume de solvente para extrair o óleo e os terpenos residuais estarão mais diluídos na água recolhida, desvalorizando o hidrolato. É então importante otimizar a razão água recolhida/massa de amostra de forma a obter rendimentos de extracção máximos para os óleos essenciais e hidrolatos, não comprometendo a sua qualidade e sem acréscimo de custos da operação.

Relativamente ao volume de água em contacto directo com a biomassa, Herzi e colaboradores compararam a hidrodestilação com a extracção com CO<sub>2</sub> supercrítico de *Tetralinis articulata* e constataram que para obter um sistema sólido-líquido eficiente o volume de água deverá ser mínimo, visto que um elevado volume de água pode induzir a perda de compostos solúveis em água (Herzi *et al.*, 2013). Este efeito negativo também foi observado por Sovová e colaboradores (2006). Este poderá então ser um parâmetro de ajuste na optimização deste processo de hidrodestilação (Sovová *et al.*, 2006).

Na Figura 4.1 observam-se os rendimentos de extracção para as espécies estudadas, em forma gráfica.



**Figura 4. 1** – Rendimentos de extracção globais para *E. globulus*, *C. ladanifer*, *Lavandula sp.*, *P. pinaster*, com as respectivas razões água recolhida/massa de amostra indicadas no eixo xx.

Os resultados apresentados na Figura 4.1 indicam que um factor determinante no rendimento de extracção é a natureza da biomassa utilizada, ou seja, existe uma clara diferença de rendimentos entre espécies, sendo que a diferença entre rendimentos de extracção é evidente quando se compara o *E. globulus* com as restantes espécies analisadas.

Esta diferença nos rendimentos de extracção evidencia a necessidade da caracterização de cada espécie individualmente. Esta caracterização, quando aplicada às espécies dominantes em cada

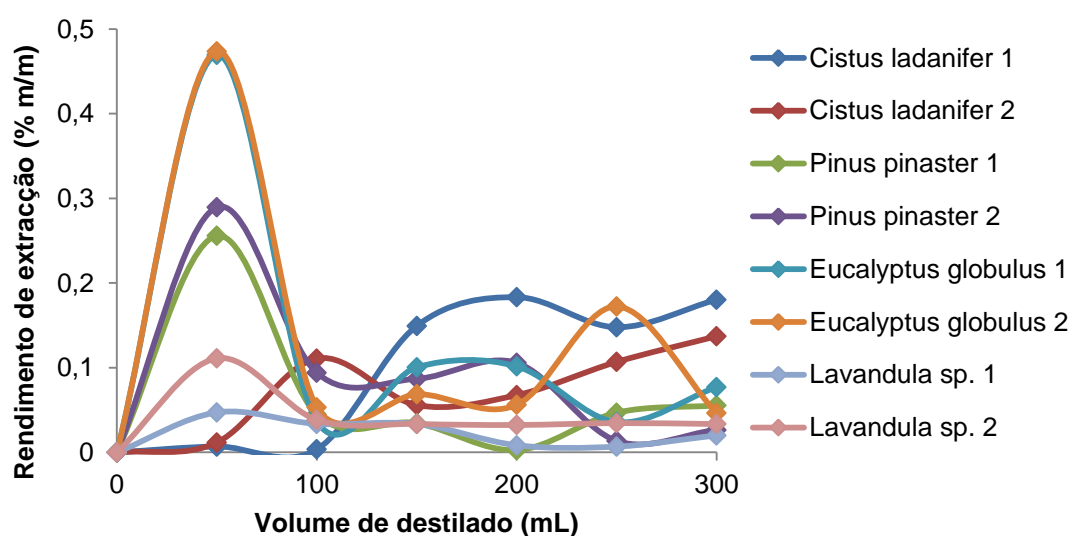
região, pode tornar-se uma ferramenta importante na identificação de áreas com maior potencial para a produção de óleos essenciais.

Comparando os rendimentos de extracção obtidos (Tabela 4.2) com os rendimentos presentes na literatura, constata-se que os rendimentos obtidos se encontram muito próximos do esperado, existindo variações entre as três experiências realizadas. No caso de *E. globulus* os valores de rendimento de extracção encontram-se entre 1,3-2,7 % (Silvestre *et al.*, 1997). Para *C. ladanifer* os valores de rendimento são 0,2-0,3 % (Gomes *et al.*, 2005).

Os rendimentos obtidos para *P. pinaster* e para *Lavandula sp.* são inferiores comparativamente a *E. globulus* e a *C. ladanifer*, mas semelhantes aos encontrados na literatura. No caso do *P. pinaster* os valores de rendimento rondam os 0,61 % (Mimoun *et al.*, 2013) e no caso do género *Lavandula sp.*, os rendimentos encontram-se entre 1,7-1,3% (Zuzarte *et al.*, 2011).

Relativamente à relação entre os rendimentos de extracção e a razão água recolhida/massa de amostra, apesar de os rendimentos de extracção serem mais elevados para maiores razões água recolhida/massa de amostra, esta relação não é directamente proporcional, um aumento nesta razão de 15,6 para 16,2 para o *E. globulus* ou de 4,4 para 5,3 para a *Lavandula sp.*, resultou num maior aumento do rendimento de extracção comparativamente ao rendimento para o *P. pinaster* com uma variação na razão água recolhida/massa de amostra de 8,4 para 12,0.

Relativamente à destilação a vapor com recolha sequencial de destilado a cada 50 mL (Experiência 2), os rendimentos de extracção obtidos encontram-se representados na Figura 4.2 em função dos volumes recolhidos.



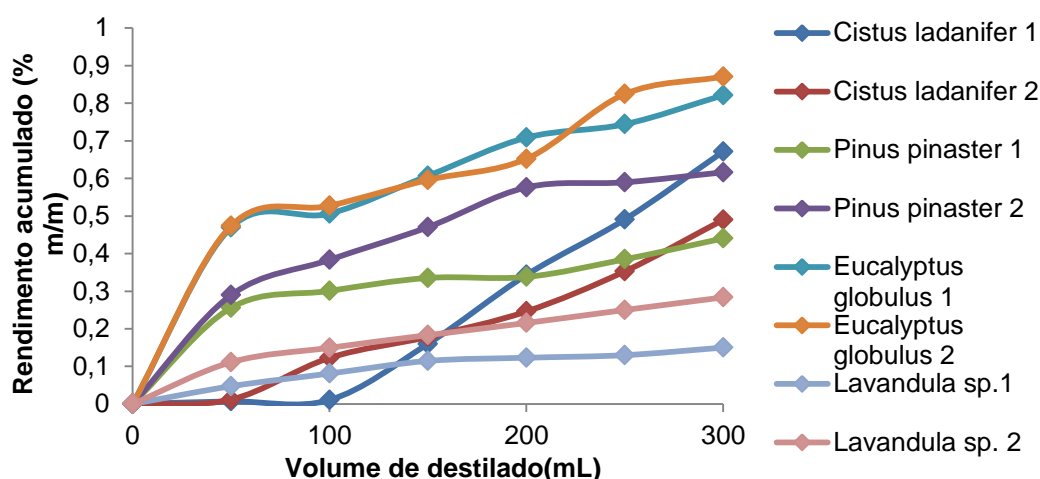
**Figura 4. 2-** Rendimentos de extracção para as destilações a vapor com recolha sequencial do destilado (Experiência 2).



É possível observar através da Figura 4.2, que a cinética de extração é diferente para cada espécie em estudo. Enquanto o *E. globulus*, o *P. pinaster* e a *Lavandula sp.* apresentam um rendimento máximo na primeira fracção de destilado recolhida (50 mL), o mesmo não se observa para *C. ladanifer*, que apresenta o máximo de óleo extraído na segunda e quarta fracção (respectivamente 100 e 200 mL) de destilado.

Esta diferença de comportamento para *C. ladanifer* pode ser justificada pela presença da oleoresina, lábdano, que cobre a superfície da planta, causando limitações em termos de transferência dos componentes do óleo para o vapor de água. O perfil de extração desta espécie é mais distribuído ao longo do tempo e no entanto mantém uma concentração de óleo moderada distribuída pelas seis fracções recolhidas.

Considerando o rendimento acumulado (Figura. 4.3), *C. ladanifer* não apresenta uma elevada concentração de óleo na primeira (50 mL) e segunda fracção (100 mL), no entanto, em termos de rendimento de extração global, este é comparável ao obtido para *P. pinaster* na sexta fracção recolhida (300 mL).

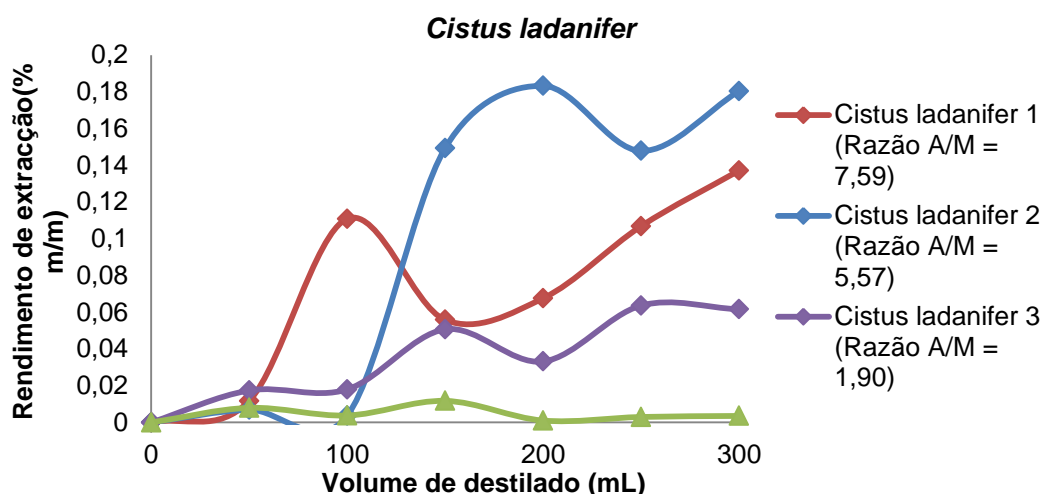


**Figura 4. 3** - Rendimento de extração acumulado para as destilações a vapor com recolha sequencial de destilado (Experiência 2).

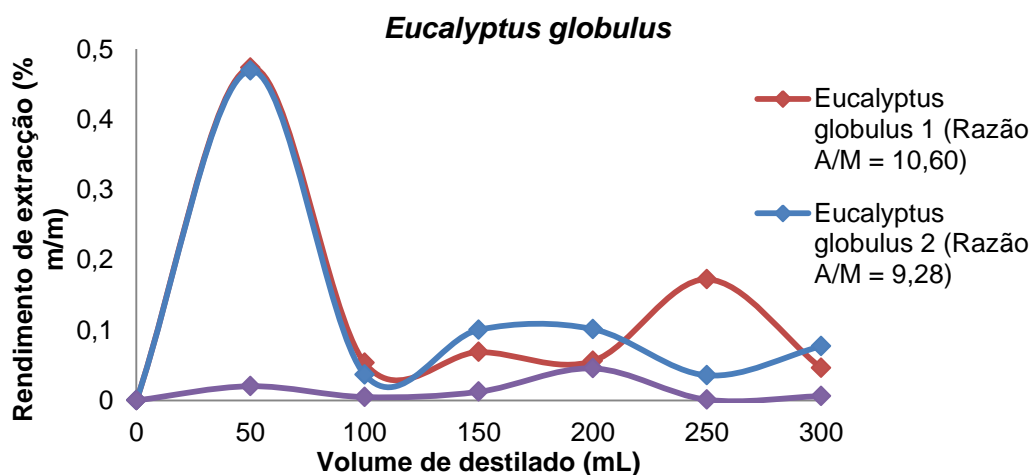
O efeito da razão água recolhida/massa de amostra foi estudado de forma mais extensiva para as duas espécies com melhores resultados em termos de rendimento de extração : *E. globulus* e *C.ladanifer*.

A experiência 3 consistiu em realizar novas hidrodestilações com menor volume de água inicial e uma maior massa de amostra (como se encontra descrito no ponto 4.3.1).

Nas Figuras 4.4 e 4.5 podemos ver os perfis de extração para *E. globulus* e *C. ladanifer* nas condições das experiências 2 e 3 e comparar o efeito da razão água recolhida/massa de amostra.



**Figura 4. 4-** Rendimento de extração de óleo essencial de *C. ladanifer* obtido através de recolha sequencial do destilado na experiência 2 (*Cistus ladanifer* 1 e 2) e na experiência 3 (*Cistus ladanifer* 3 e 4) com diferentes razões água recolhida/massa de amostra.



**Figura 4. 5-** Rendimento de extração de óleo essencial de *E. globulus* obtido através de recolha sequencial do destilado na experiência 2 (*Eucalyptus globulus* 1 e 2) e na experiência 3 (*Eucalyptus globulus* 3) com diferentes razões água recolhida/massa de amostra.

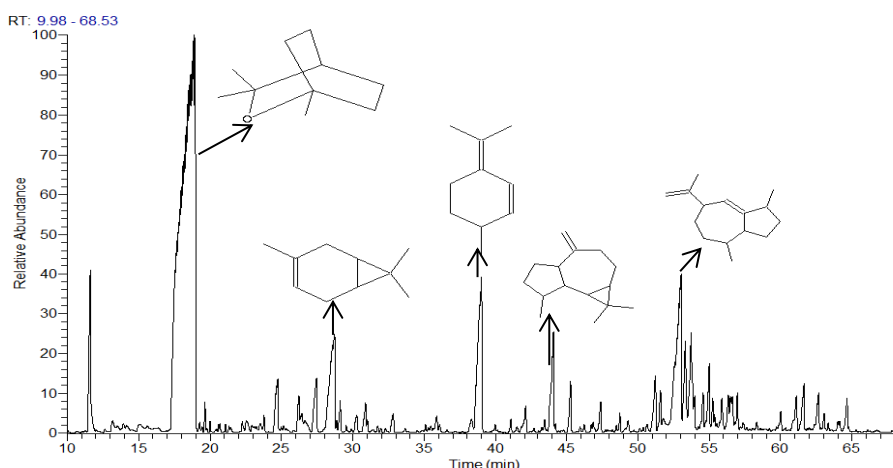
Verifica-se que esta razão se trata de um parâmetro de extrema importância no que toca à optimização do processo de extração. Para uma razão A/M menor que 2 verifica-se um decréscimo significativo do rendimento no caso de *C. ladanifer* e no caso de *E. globulus* é para uma razão A/M= 2,2 que se verifica a redução no valor do rendimento.

#### 4.4.2 Análise dos óleos essenciais por GC-MS

As características dos óleos essenciais obtidos foram avaliadas através de GC-MS. Os perfis obtidos para as espécies analisadas encontram-se representados nas Figuras 4.6 a 4.8.

Todos os óleos essenciais analisados apresentam quantidades significativas de terpenos, sesquiterpenos e terpenóides.

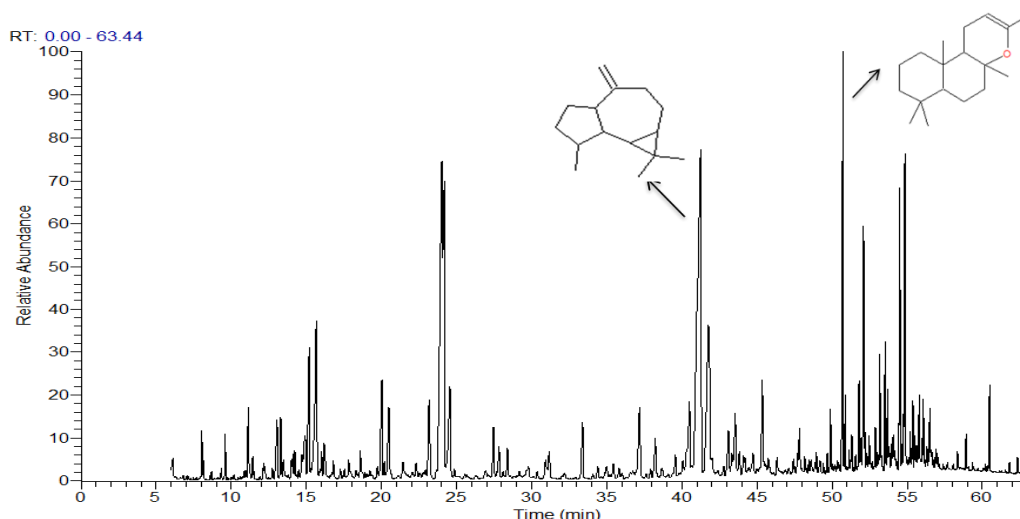
O perfil cromatográfico do óleo essencial de *E. globulus* encontra-se representado na Figura 4.6.



**Figura 4. 6–** Perfil cromatográfico do óleo essencial de *Eucalyptus globulus*, indicando as estruturas dos componentes maioritários.

Foi possível verificar que o 1, 8-cineole (eucaliptol) representa cerca de 46 % m/m da massa total deste óleo, sendo portanto o seu componente maioritário (Figura 4.6). De acordo com Elaissi e colaboradores (2012) o eucaliptol é efectivamente o componente maioritário no óleo essencial de eucalipto, com concentrações a variar entre 4,5 - 74%, de acordo com a espécie de eucalipto (Elaissi *et al.*, 2012). Outros componentes relevantes identificados na Figura 4.6. são 3-careno (4,1 % m/m),  $\alpha$ -terpineno (5,1 % m/m), aromadendreno (2,1 % m/m) e  $\zeta$ -gurjuneno (6,1 % m/m).

A Figura 4.7 corresponde ao perfil cromatográfico do óleo essencial de *C. ladanifer*, com as respectivas estruturas dos componentes maioritários.



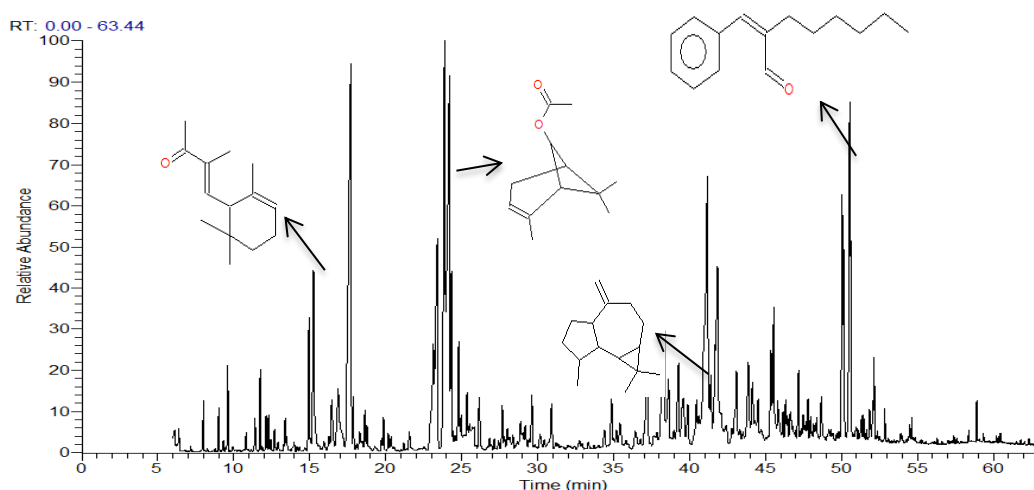
**Figura 4. 7–** Perfil cromatográfico do óleo essencial *Cistus ladanifer*, indicando as estruturas dos componentes maioritários.

O perfil cromatográfico do óleo essencial de *Cistus ladanifer* é extremamente complexo, exibindo mais componentes com concentrações individuais mais baixas comparativamente ao cromatograma de *E. globulus*.

De acordo com Gomes e colaboradores (2005), existem dois tipos de óleo essencial distintos para a espécie *Cistus ladanifer*. Num primeiro grupo o terpeno dominante é o  $\alpha$ -pineno e num segundo grupo o componente maioritário é o viridiflorol. Os óleos contendo maioritariamente  $\alpha$ -pineno são mais comuns. No entanto em Portugal são mais abundantes os óleos ricos em viridiflorol (Gomes *et al.*, 2005).

O perfil cromatográfico do óleo essencial de *C. ladanifer* (Figura 4.7) mostra que os picos com maior abundância relativa correspondem ao aromadendreno e ao 15-nor-labdan-8-ol, terpenos característicos do óleo desta espécie (Gomes *et al.*, 2005)

O cromatograma do óleo essencial de *Lavandula sp.* com representação das estruturas dos compostos maioritários corresponde à Figura 4.8.



**Figura 4. 8** – Perfil cromatográfico do óleo essencial de *Lavandula sp.* indicando as estruturas dos componentes maioritários.

Verifica-se que este óleo é rico em terpenos oxigenados, no entanto os compostos identificados não se encontram em concordância com a literatura, que indica, para as espécies *Lavandula viridis* e *Lavandula stoechas*, os componentes maioritários são o 1,8-cineole, o  $\alpha$ -pineno, a cânfora, o linalool e o acetado de linalilo (Zuzarte *et al.*, 2011; Barkat *et al.*, 2012).

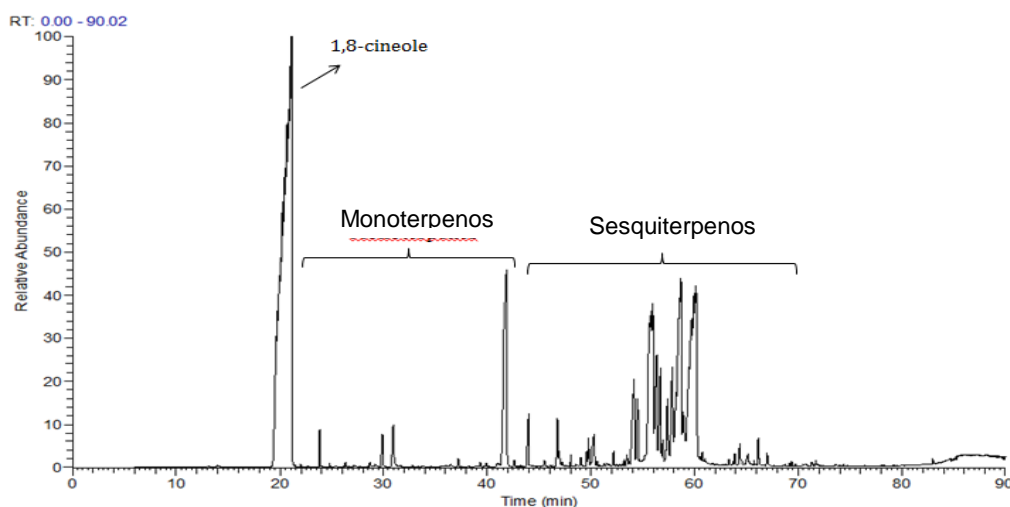
O cromatograma para o óleo essencial de *Pinus pinaster* exibe compostos com concentrações individuais muito baixas. Segundo Mimoun e colaboradores (2013), os principais componentes deste óleo são o  $\beta$ -cariofileno e o  $\beta$ -selineno. Outros componentes em concentrações mais baixas são o  $\alpha$ -pineno, mirceno,  $\alpha$ -copaeno,  $\alpha$ -humuleno,  $\delta$ -cadieno, entre outros (Mimoun *et al.*, 2013).

#### 4.4.3 Compostos terpénicos presentes nos hidrolatos

O destilado após extracção com hexano, ou hidrolato, ainda possui uma quantidade significativa de compostos terpénicos que lhe confere um aroma agradável e actividade antimicrobiana (Paolini *et al.*, 2008).

Com a utilização de micro-extracção de fase sólida (SPME) é possível concentrar os componentes presentes na solução, até os ligeiramente polares que podem ter boa solubilidade em água.

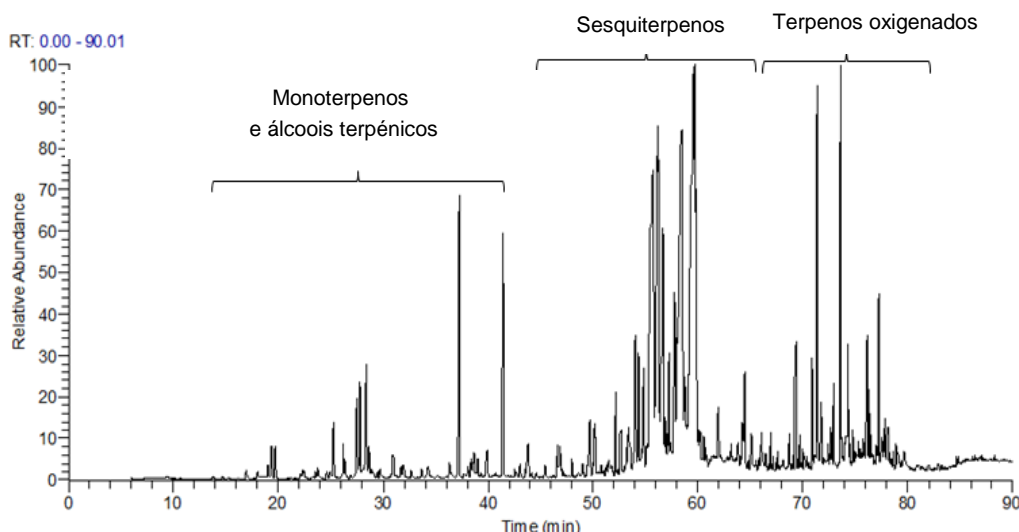
Nas Figuras 4.9 e 4.10 podem observar-se os perfis cromatográficos para os hidrolatos de *E. globulus* e *C. ladanifer*, que apresentaram os resultados mais significativos.



**Figura 4. 9-** Perfil cromatográfico do hidrolato do óleo essencial de *Eucalyptus globulus*.

A extracção por SPME dos compostos terpénicos presentes nos hidrolatos, demonstra que estas águas ainda possuem uma parte significativa dos terpenos do seu óleo de origem.

No caso do hidrolato de *E. globulus* verifica-se que o eucaliptol existe numa quantidade significativa e que o hidrolato ainda possui monoterpenos e uma quantidade razoável de sesquiterpenos.



**Figura 4. 10-** Perfil cromatográfico do hidrolato do óleo essencial de *Cistus ladanifer*.

No perfil cromatográfico do hidrolato de *C. ladanifer* (Figura 4.10) observa-se a ordem de eluição dos diferentes tipos de compostos terpénicos. Verifica-se que este hidrolato é rico especialmente em sesquiterpenos e terpenos oxigenados, ou seja, poderá manter as propriedades biológicas do seu óleo de origem.

## 4.5 Conclusões

Os resíduos de biomassa florestal estudados no âmbito deste trabalho, apresentam quantidades significativas de óleos essenciais.

Os rendimentos de extração obtidos para as três experiências realizadas neste trabalho encontraram-se dentro do esperado para óleos essenciais. Para os ramos e folhas de *E. globulus* os rendimentos de extração variaram entre 0,09 % e 3,53 %, sendo esta a espécie a exibir um maior rendimento de extração. As partes aéreas de *C. ladanifer* apresentaram rendimentos de extração entre 0,03 % e 0,67 %. *P. pinaster* e *Lavandula sp.* apresentaram os rendimentos de extração mais baixos (entre 0,09 % e 0,62 % para *P. pinaster* e entre 0,15 % e 0,28 % para *Lavandula sp.*).

A extração do óleo essencial praticamente não influencia o poder calorífico da biomassa, visto que estes óleos representam fracções mássicas muito baixas em relação ao material de partida. Assim sendo, após a extração dos óleos, as biomassas podem ainda ser valorizadas em termos energéticos, podendo ser, por exemplo, incorporadas na formulação de peletes.

O processo de extração pode ainda ser optimizado de forma a obter condições de rendimento de extração máximas. Parâmetros a ter em conta nesta optimização serão a massa inicial de amostra a destilar, o volume de água utilizado, a duração do processo de destilação e as dimensões das partículas de amostra.

A razão água recolhida/massa de amostra deverá ser estudada de forma mais aprofundada até que se conheça a razão óptima para um maior rendimento de extração. Apesar dos rendimentos

moderados, estes valores de rendimento são característicos dos óleos essenciais, pois os seus componentes são metabolitos secundários das plantas aromáticas. Ainda assim, os valores de venda destes produtos podem ser bastante elevados, dependendo do uso final do óleo.

Relativamente aos hidrolatos, existe pouca informação ao nível da literatura, mas trata-se de um produto com características odoríficas e com actividade antimicrobiana e potencialmente com interesse na área farmacêutica e médica. Estas características conferem ao hidrolato um grande interesse económico.

No contexto de uma área florestal com grande produção de resíduos, em particular resíduos ricos em óleos essenciais, a implementação de uma unidade de extracção destes óleos, ou o acoplamento de uma unidade de extracção a uma unidade de produção de biocombustíveis sólidos já existente, iria garantir mais dois produtos finais de valor acrescentado, aumentando portanto os rendimentos para essa área florestal. Em acréscimo, este maior rendimento significaria uma melhoria na gestão florestal garantido assim uma melhor limpeza das florestas, a sua manutenção e a prevenção de incêndios.

## 4.6 Referências

- AAZZA, S., Lyoussi, B., Miguel, M.G., “Antioxidant activity of some Moroccan hydrosols”, *Journal of Medicinal Plants Research*, 5 (2011), p. 6688-6696.
- ARAUS, K., Uquiche, E., del Valle, J. M., “Matrix effects in supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oils from plant material”, *Journal of Food Engineering*, 92 (2009), p. 438–447.
- AZAMBUJA, W., disponível em [www.oleosessenciais.org](http://www.oleosessenciais.org), acessado em Agosto de 2014.
- BAKKALI, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M., “Biological effects of essential oils – A review”, *Food and Chemical Toxicology*, 46 (2008), p. 446–475.
- BARKAT, M., Laib, I., “Antioxidant activity of the essential oil from the flowers of *Lavandula stoechas*”, *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*, 4 (2012), p. 96-101.
- BOVILL, H., “Trade of Essential Oils” In: Baser KHC, Buchbauer, G., “Handbook of Essential Oils, Science, Technology and Applications”, CRC Press, 2010.
- BOYRAZ, N., Ozcan, M., “Antifungal effect of some spice hydrosols”, *Fitoterapia*, 76 (2005), p. 661–665.
- BOYRAZ, N., Ozcan, M., “Inhibition of phytopathogenic fungi by essential oil, hydrosol, ground material and extract of summer savory (*Satureja hortensis* L.) growing wild in Turkey”, *International Journal of Food Microbiology*, 107 (2006), p. 238–242.
- BRUNO, D. G. “Efeito de um fitocomposto no desenvolvimento de leitões submetidos ao desafio experimental com *Salmonella typhimurium*”, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Pirassununga, São Paulo, Brail, (2008), p.137 .
- BURT, S., “Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review”, *International Journal of Food Microbiology*, 94 (2004), p. 223–253.
- CBI, *Ministry of Foreign Affairs*, “Promising EU export markets for essential oils”, 2009.

- DYER, J., Ashley, S., Shaw, C., “A study to look at the effects of a hydrolat spray on hot flushes in women being treated for breast cancer”, *Complementary Therapies in Clinical Practice*, 14 (2008), p. 273–279.
- ELAISSI, A., Z. Rouis, N.A.B. Salem, S. Mabrouk, Y.B. Salem, K.B.H. Salah, M. Aouni, F. Farhat, R. Chemli, F. Harzallah-Skhiri, M.L. Khouja “Chemical composition of 8 eucalyptus species' essential oils and the evaluation of their antibacterial, antifungal and antiviral activities”, *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 12 (2012), p. 15.
- GOLDBECK, J.C., Nascimento, J.E., Jacob, R.G., Fiorentini, A.M., Silva, W.P., “Bioactivity of essential oils from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus urograndis* against planktonic cells and biofilms of *Streptococcus mutans*”, *Industrial Crops and Products*, 60 (2014), p. 304–309.
- GOMES, P.B., Mata, V.G., Rodrigues, A.E., “Characterization of the Portuguese-grown *Cistus ladanifer* Essential Oil”, *Journal of Essential Oil Research*, 17 (2005).
- GUIMARÃES, R., Sousa, M.J., Ferreira, I.C.F.R., “Contribution of essential oils and phenolics to the antioxidant properties of aromatic plants”, *Industrial Crops and Products*, 32 (2010), p. 152–156.
- HERZI, N., Bouajil, J., Camy, S., Romdhane, M., Condoret, J.S., “Comparison of different methods for extraction from *Tetradlinis articulata*: Yield, chemical composition and antioxidant activity”, *Food Chemistry*, 141 (2013), p. 3537–3545.
- ICNF, Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas, “6º Inventário Florestal Nacional: Portugal Continental, 1995-2010”, Ed. *Direção Geral das Florestas*, 2013.
- KAMATOU, G.P.P., Viljoen, A.M., Figueiredo, A.C., Tilney, P.M., Van Zyl, R.L., Barroso, J.G., Pedro, L.G., Van Vuuren, S.F., “Trichomes, essential oil composition and biological activities of *Salvia albicaulis* Benth. and *S. dolomitica* Codd, two species from the Cape region of South Africa”, *South African Journal of Botany*, 73 (2007), p. 102-108.
- MARQUES, F., “Relatório do grupo de trabalho da biomassa”, *Relatórios e Pareceres*, Comissão da Agricultura e Pescas, Assembleia da República Portuguesa, 2013.
- MARTINS, A. P., Nogueira, M. T., Costa, M. C., Salgueiro, L., “Requisitos de qualidade em óleos essenciais: a importância das monografias da Farmacopeia Europeia e das normas ISO”, *Revista de Fitoterapia*, 2 (2011), p.133-145.
- MASSANGO, P., “Cleaner production of essential oils by steam distillation”, *Journal of Cleaner Production*, 13 (2005), p.833-839.
- MIGUEL, M. G., “Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities of Essential Oils: A Short Review”, *Molecules*, 15 (2010), p. 9252-9287.
- MIMOUNE, N.A., Mimoune, D.A., Yataghene, A., “Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pinus pinaster*”, *Journal of Coastal Life Medicine*, 1 (2013), p. 54-58.
- NOGUEIRA, M.T., Lourenço, J. A. A., “Óleos essenciais: A normalização e a sua importância no âmbito do regulamento REACH”, 2004.
- PAOLINI, J., Leandri, C., Desjobert, J.M., Barboni, T., Costa, J., “Comparison of liquid–liquid extraction with headspace methods for the characterization of volatile fractions of commercial hydrolats from typically Mediterranean species”, *Journal of Chromatography A*, 1193 (2008), p. 37–49.



- POMBEIRO, A., “Destilação por arrastamento a vapor” In: “Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial”, 4ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, **2003**.
- POURMORTAZAVI, S.M., Hajimirsadeghi, S.S., “Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis”, *Journal of Chromatography A*, 1163 (**2007**), p. 2–24.
- REICHLING, J., Schnitzler, P., Suschke, U., Saller, R., “Essential oils of aromatic plants with antibacterial, antifungal, antiviral, and cytotoxic properties – an overview”, *Forsch. Komplementmed*, 16 (**2009**), p. 79–90.
- RUBIOLO, P., Sgorbini, B., Liberto, E., Cordero, C., Bicchi, C., “Essential oils and volatiles: sample preparation and analysis. - A review”, *Flavour and Fragrance Journal*, 25 (**2010**), p. 282–290.
- SCHMIDT, E., “Production of Essential Oils” In: Baser K.H.C., Buchbauer, G., “Handbook of Essential Oils, Science, Technology and Applications”, CRC Press, **2010**.
- SILVESTRE, A.J.D., Cavaleiro, J.A.S., Delmond, B., Filliatre, C., Bourgeois, G., “Analysis of the variation of the essential oil composition of *Eucalyptus globulus* Labill. from Portugal using multivariate statistical analysis”, *Industrial Crops and Products*, 6 (**1997**), p. 27–33.
- SOVOVÁ, H., “Modeling the supercritical fluid extraction of essential oils from plant materials”, *Journal of Chromatography A*, 1250 (**2012**), p. 27–33.
- SOVOVÁ, H., Aleksovski, S.A., “Mathematical model for hydrodistillation of essential oils”, *Flavour and Fragrance Journal*, 21 (**2006**), p. 881–889.
- YOO, C.B., Han, K.T., Cho, K.S., Ha, J., Park, H.J., Nam, J.H., Kil, U.H., Lee, K.T., “Eugenol isolated from the essential oil of *Eugenia caryophyllata* induces a reactive oxygen species-mediated apoptosis in HL-60 human promyelocytic leukemia cells”, *Cancer Letters*, 225 (**2005**), p. 41–52.
- ZHELJAZKOVA, V.D., Astatkieb, T., “Distillation waste water can modify peppermint (*Mentha x piperita* L.) oil composition”, *Industrial Crops and Products*, 36 (**2012**), p. 420–426.
- ZUZARTE, M., Gonçalves, M.J., Cavaleiro, C., Canhoto, J., Vale-Silva, L., Silva, M.J., Pinto, E., Salgueiro, L., “Chemical composition and antifungal activity of the essential oils of *Lavandula viridis* L’Hér”, *Journal of Medical Microbiology*, 60 (**2011**), p. 612–618.

## Capítulo 5

### Conclusão geral

A biomassa é a matéria-prima renovável mais promissora no que toca a processos de conversão energética, devido à sua abundância e acessibilidade. Esta matéria-prima apresenta diversas vantagens a nível ambiental, social e económico.

Hoje em dia, a exploração desta matéria-prima deve ser feita compreendendo a utilização dos resíduos que dela advêm e que são produzidos por diversos sectores como a indústria, a agricultura, a floresta e mesmo resíduos linho-celulósicos provenientes das podas e limpezas de áreas verdes urbanas ou de renovação de pomares.

A valorização energética destes resíduos apresenta-se como uma alternativa valiosa em relação à deposição dos diversos fluxos de resíduos em aterro. No entanto, é importante ter um conhecimento adequado dos vários tipos de biomassa como combustível. A caracterização das propriedades combustíveis dos resíduos de biomassa fornece a informação necessária à sua selecção e eventual encaminhamento para diferentes processos de valorização energética ou material.

Na presente dissertação realizou-se a caracterização de diferentes resíduos de biomassa de forma a avaliar as suas propriedades combustíveis. Foram também caracterizadas formulações de peletes com incorporação de alguns dos resíduos de biomassa estudados.

Constatou-se que os diferentes resíduos analisados apresentam características físico-químicas variáveis, dependendo da matéria-prima que lhes deu origem. Todos os resíduos analisados apresentam propriedades combustíveis adequadas ao processo de combustão.

Os resíduos industriais apresentam um grande potencial energético e não se encontram sujeitos a limitações, como a sazonalidade. O principal inconveniente da utilização destes resíduos serão as suas potenciais contaminações que poderão exercer um efeito negativo na sua combustão.

Os resíduos florestais apresentam características muito interessantes do ponto de vista energético. Por exemplo, a espécie *A.dealbata* apresenta teores de cinzas muito reduzidos, o que poderia justificar um investimento no sentido da sua canalização para fins energéticos visto tratar-se de uma planta infestante muito disseminada pelo país.

Todos os anos são produzidas toneladas de resíduos agroindustriais, em particular da indústria do azeite e do vinho. O bagaço de azeitona devidamente seco, apresenta um poder calorífico elevado, tornando-se um bom candidato para utilização em processos de combustão.

Os resíduos hortofrutícolas e os resíduos linho-celulósicos urbanos advêm de cortes e podas feitas regularmente. No caso dos resíduos hortofrutícolas e dos resíduos linho-celulósicos urbanos a sua valorização energética é uma opção muito mais útil do que sua queima no local ou a sua deposição em aterro, a sua utilização em combustão poderia representar uma forma de valorização destas biomassas mesmo quando contaminadas com pragas. Estes dois tipos de resíduos

apresentaram um grande potencial energético e a sua abundância relativa justificaria um estudo mais aprofundado desta aplicação.

As formulações de peletes estudadas compreenderam diferentes taxas de incorporação de resíduos industriais, florestais, hortofrutícolas e urbanos linho-celulósicos. Em termos de caracterização físico-química observou-se novamente que existem parâmetros (da análise aproximada e elementar) característicos de cada tipo de biomassa.

Os peletes 100% Frutícolas, 100% Urbanos e 100% Mix CMC 2 exibiram boas propriedades combustíveis tanto em termos de análise imediata e elementar, como em termos de parâmetros de qualidade, pelo que foram submetidos a ensaios de combustão.

Com estes ensaios foi possível verificar que devem ser feitos ajustes, em termos do sistema de combustão (caldeira), visto que ocorreram emissões significativas de CO para os peletes 100% Frutícolas e 100% Urbanos. Dado que os sistemas de combustão de peletes estão otimizados para a combustão de peletes de referência (tipicamente 100 % pinho), uma adaptação destes sistemas, em termos do fornecimento de ar, do sistema de alimentação e/ou do controlo de temperatura, deve ser considerada, para que estes sistemas sejam adaptados à utilização de peletes com diferentes formulações, evitando as combustões incompletas e possíveis emissões de gases nocivos e partículas.

Na actual conjuntura energética e ambiental, a combinação de diferentes tipos de resíduos com a biomassa de pinho utilizada na produção de peletes poderá ajudar a preservar os pinheiros e outras espécies lenhosas para outras aplicações materiais e promover um aumento da sustentabilidade do processo produtivo de peletes.

Outro estudo incluído nesta dissertação focou-se na utilização do processo térmico de torrefacção como técnica de melhoramento das propriedades de peletes após o processo de densificação. A torrefacção já se encontra bem estabelecida e documentada enquanto pré-tratamento da biomassa, verificando-se melhorias significativas em termos de diminuição da biodegradabilidade da biomassa, aumento do seu teor em carbono e consequente aumento do seu poder calorífico superior. Embora estas melhorias também sejam visíveis para peletes submetidos a este tratamento, a torrefacção implica um aumento no teor de cinzas e está correlacionada de forma negativa com os parâmetros de qualidade dos peletes. Verificou-se uma diminuição muito acentuada tanto em termos de densidade aparente como de durabilidade mecânica para os peletes submetidos à torrefacção, embora a taxas diferentes dependendo do tipo de pelete.

No entanto, diferentes temperaturas e tempos de residência produziram resultados distintos pelo que pode encontrar-se um compromisso entre a melhoria da composição aproximada ou poder calorífico e a manutenção dos parâmetros de qualidade dos peletes.

Além da valorização energética, a extracção de produtos de valor acrescentado dos resíduos de biomassa florestal, também foi abordada nesta dissertação. Resíduos de *Pinus pinaster*, *Eucalyptus globulus*, *Cistus ladanifer* e *Lavandula sp.*, são abundantes em Portugal e são fontes de compostos

terpénicos responsáveis por propriedades antimicrobianas, antioxidantes e antifúngicas, presentes nos seus óleos essenciais.

A extracção por destilação a vapor destas espécies apresentou rendimentos típicos de óleos essenciais e a análise cromatográfica revelou que efectivamente estas espécies são ricas em terpenos.

A destilação a vapor dá origem a outro produto de valor acrescentado designado hidrolato. A análise cromatográfica dos hidrolatos das espécies em estudo comprovou que esta fracção aquosa ainda retém concentrações assinaláveis de compostos terpénicos, existindo portanto potencial para a preservação das propriedades dos óleos essenciais que lhes deram origem.

Sendo que estes óleos representam fracções mássicas baixas relativamente à biomassa original, a sua extracção não apresenta um efeito significativo em termos de poder calorífico. Assim sendo, após extracção estes resíduos podem ainda ser valorizados energeticamente, através da sua incorporação em peletes, por exemplo.

A extracção de óleos essenciais de resíduos florestais pode resultar num incremento financeiro para os donos das florestas, potenciando uma melhor gestão florestal e consequentemente preservando o ecossistema florestal e a sua biodiversidade.

O conjunto de trabalhos incluídos nesta dissertação visa assim dar um contributo para a sustentabilidade do processo de produção de peletes sugerindo a diversificação das matérias-primas utilizadas, a inclusão crescente de resíduos compatíveis e procurando recuperar sub-produtos de grande valor acrescentado para assim aumentar a viabilidade económica do processo global.

